

**DIE DICHTFLUKTUATION VON AMORPHEN UND TEILKRISTALLINEN
POLYMEREN: EIN PARAMETER ZUR CHARAKTERISIERUNG VON
ORDNUNGSZUSTAND UND WÄRMEBEWEGUNG.**

**INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde**

**eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

vorgelegt von

**JENS RATHJE
aus Lübeck**

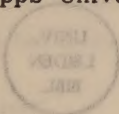
Marburg/Lahn 1975

Druck: Görlich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

DIE DICHTFLUKTUATION VON AMORPHEN UND TEILKRISTALLINEN
POLYMEREN: EIN PARAMETER ZUR CHARAKTERISIERUNG VON
ORDNUNGSZUSTAND UND WÄRMEBEWEGUNG.

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

JENS RATHJE
aus Lübeck

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am

11. März 1975

Tag der mündlichen Prüfung

27. März 1975

Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Ruland

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. F. H. Müller

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Elektronendichtefluktuatun und Röntgenstreuung	2
3. Aufbau einer temperierbaren Kleinwinkelkamera	19
4. Auswertung der experimentellen Daten zur Berechnung der Dichtefluktuatun	21
4.1. Normierung der Intensität	21
4.2. Extrapolation des Streuwinkels 2θ zu Null	24
4.3. Dickenabhängigkeit der Intensität	25
4.4. Bestimmung der Primärstrahlintensität	29
4.5. Vergleich der beiden Monochromatisierungsmöglichkeiten	34
4.6. Einfluß der endlichen Spaltausdehnung	35
5. Experimentelle Ergebnisse	37
5.1. Benzol	38
5.2. Polystyrol, Polymethylmethacrylat	40
5.3. Polyäthylen	42
5.4. Naturkautschuk	46
6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse	47
6.1. Schallgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen	48
6.2. Bestimmung von T_G und der Kompressibilität oberhalb T_G	51
6.3. Bestimmung der strukturbedingten Fluktuatun unterhalb T_G	52
6.4. Zweikomponentensysteme	54
7. Zusammenfassung	59
8. Literaturverzeichnis	60

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1972 bis 1975 im Fach Polymere des Fachbereiches Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Ruland, der diese Arbeit ermöglichte und sie durch ständige Diskussionsbereitschaft und Anregungen förderte.

Herrn Professor Dr. F. H. Müller danke ich für sein stetes Interesse, das er für die Arbeit aufbrachte.

Dem fruchtbaren Gedankenaustausch mit Herrn Dipl. Phys. H. Hubinger sowie Herrn Dr. D. Göritz gebührt dankbare Erwähnung.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Bereitstellung von Personalmitteln die vorliegende Arbeit unterstützte.

1. Einführung

Die Konformation und die Anordnung der Molekülketten im Kristallverband ist für alle wichtigen Polymeren in den letzten Jahren aufgeklärt worden. Dagegen ist über die Struktur der amorphen Zustände nur wenig bekannt, so daß eine Reihe von gegensätzlichen Modellen diskutiert werden. Die dabei auftretenden, unterschiedlichen Auffassungen lassen sich auf eine Frage reduzieren, die letzten Endes auch für Flüssigkeiten ungeklärt ist: "Ist die amorphe Struktur der kristallinen verwandt und aus ihr ableitbar oder grundsätzlich verschieden?"

Um eine solche Frage klären zu können, sind modellunabhängige Parameter nützlich, die eine allgemeine Charakterisierung des Ordnungszustandes gestatten.

Eine solche Größe ist die Dichtefluktuatation, die mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmbar ist. Bisher wurde diesem Parameter bei der Untersuchung von amorphen Stoffen keine große Aufmerksamkeit geschenkt, obgleich die zugehörige Theorie in ihren Grundzügen schon seit längerem bekannt ist (SMOLUCHOWSKI, 1908; EINSTEIN, 1910; ORNSTEIN und ZERNIKE, 1914). Einen Hinweis auf die Bedeutung der Dichtefluktuatation als Kriterium für Strukturmodelle amorpher Substanzen findet man bei RULAND (1969), erste Untersuchungen an amorphen und teilkristallinen Polymeren wurden von PERRET und RULAND (1971) durchgeführt. WENDORFF und FISCHER (1973) untersuchten die Änderung der Dichtefluktuatation von amorphen Polymeren mit der Temperatur in der Umgebung des Glasumwandlungspunktes.

In der vorliegenden Arbeit soll eine eingehende Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuatation über größere Bereiche ($-190^{\circ}\text{C} < T < 120^{\circ}\text{C}$) an einer Reihe von amorphen und teilkristallinen Polymeren durchgeführt werden mit dem Ziel, den Beitrag der Wärmebewegung von dem der Struktur zu trennen und hieraus Informationen über die statischen und dynamischen Aspekte des Ordnungszustandes von amorphen und teilkristallinen Polymeren zu gewinnen.

2. Elektronendichtefluktuatun und Röntgenstreuung

Der Begriff der Dichtefluktuatun erscheint im Zusammenhang mit der Definition statistischer Schwankungen thermodynamischer Größen. Die Schwankungen dieser Größen im thermodynamischen Gleichgewicht hängen von der Gesamtheit ab, in der sie definiert worden sind, d.h. man muß die Gesamtheit physikalisch sinnvoll wählen, um bestimmte Phänomene richtig zu interpretieren. So genügt es z.B., die kanonische Gesamtheit zu benutzen, um Energieschwankungen zu beschreiben, da dann die Temperatur und die Teilchenzahl jedes Systems der Gesamtheit festgelegt ist. Die Energie ist im Gegensatz zur mikrokanonischen Gesamtheit keine Konstante. Entsprechend ist eine andere, nämlich die großkanonische Gesamtheit einzuführen, wenn auch die Teilchenzahl keine Konstante ist, sondern sich nur ihr Mittelwert aus Experimenten angeben läßt. Gemittelt wird über Konfigurationen, die durch die Orts- und Impulskoordinaten der Teilchen definiert sind.

Im Fall von Dichteschwankungen wäre die Mittelung über die orts- und zeitabhängige Anzahl von Teilchen in einem Bezugsvolumen v auszuführen, das sich in einem grossen Volumen V befindet. Wenn die Ergodenhypothese anwendbar ist, genügt es, nur über den Ort oder die Zeit zu mitteln (HUANG, 1964).

Die Fluktuatun F_1 einer thermodynamischen Größe X ist als mittlere quadratische Schwankung bezogen auf den Mittelwert definiert:

$$F_1 = \frac{\langle \Delta X^2 \rangle}{\langle X \rangle} = \frac{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}{\langle X \rangle} \quad 2.1$$

mit $\Delta X = \langle X \rangle - X$

Der Mittelwert läßt sich für fluide Einstoffsysteme folgendermaßen berechnen (EGELSTAFF, 1967):

Die freie Energie als Funktion der Entropie S und des Druckes P ist gegeben durch

$$dF = TdS - VdP \quad 2.2$$

Dann ist die Schwankung ΔX einer thermodynamischen Größe proportional zu $\exp - [\Delta F - \Delta A(\Delta P, \Delta S)] / kT$. ΔA ist die minimale Arbeit, um eine Abweichung ΔX vom Mittelwert $\langle X \rangle$ zu erzeugen:

$$\langle X \rangle = \frac{\int X \exp - [\Delta F - \Delta A] / kT \, d(\Delta P) \, d(\Delta S)}{\int \exp - [\Delta F - \Delta A] / kT \, d(\Delta P) \, d(\Delta S)}, \quad 2.3$$

wobei k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur ist.

Für ΔA gilt:

$$\Delta A = T \Delta S - V \Delta P \quad 2.4$$

ΔF läßt sich nach ΔS und ΔP in eine Taylorreihe entwickeln, die für kleine Schwankungen nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden kann.

$$\Delta F = T(\Delta S) - V(\Delta P) + \frac{1}{2} \frac{T}{c_P} (\Delta S)^2 + \frac{1}{2} V \chi_S (\Delta P)^2 \quad 2.5$$

$$\text{mit } c_P/T = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P \quad \text{und} \quad \chi_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

Dabei sind für die thermodynamischen Differentiale gleich meßbare Größen, wie die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_P und die adiabatische Kompressibilität χ_S eingesetzt worden. Das gemischte Glied ist Null.

Mit Gleichung 2.4 und 2.5 ist die Mittelwertbildung in Gleichung 2.3 in eine berechenbare Form gebracht worden, und es läßt sich z. B. die Dichtefluktuatation ermitteln.

Es wird sich dabei als zweckmäßig erweisen, auch die Dichteschwankung als Funktion der beiden unabhängigen Variablen Druck und Entropie zu schreiben.

$$\Delta N = \left. \frac{\partial N}{\partial P} \right|_S (\Delta P) + \left. \frac{\partial N}{\partial S} \right|_P (\Delta S) \quad 2.6$$

$$\left. \frac{\partial N}{\partial P} \right|_S = \rho \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S = - \rho V \chi_S \quad \text{mit } \rho = \frac{N}{V}$$

$$\left. \frac{\partial N}{\partial S} \right|_P = \rho \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P = \rho \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \rho \frac{1}{\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_S} = \rho \frac{T \alpha V}{c_P}$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

ρ ist die mittlere Dichte und α der kubische Ausdehnungskoeffizient.

Mit Gl. 2.4, 2.5 und 2.6 ist das Integral in 2.3 lösbar und für die Dichtefluktuatung gilt dann:

$$Fl = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \rho V \alpha_S^2 \langle (\Delta P)^2 \rangle + \rho \frac{T^2 \alpha_V^2}{c_P} \langle (\Delta S)^2 \rangle \quad 2.7$$

Die Gesamtfuktuatung setzt sich also additiv aus der Druck- und der Entropiefuktuatung zusammen, da der gemischte Term $\langle (\Delta P) (\Delta S) \rangle$ zu Null wird.

$$\langle (\Delta P) (\Delta S) \rangle = \langle \Delta P \rangle \langle \Delta S \rangle = 0. \quad 2.8$$

Die Mittelwerte $\langle (\Delta P)^2 \rangle$ und $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ lassen sich mit Hilfe der Gl. 2.3 und 2.5 berechnen.

$$\begin{aligned} \langle (\Delta P)^2 \rangle &= kT / V \alpha_S \\ \langle (\Delta S)^2 \rangle &= k c_P \end{aligned} \quad 2.9$$

Dann ergibt sich für die Fluktuatung

$$Fl = \rho kT \alpha_T \frac{c_V}{c_P} + \rho kT \alpha_T \frac{c_P - c_V}{c_P} = \rho kT \alpha_T \quad 2.10$$

$$\text{mit } \alpha_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \quad \text{und} \quad c_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V$$

Damit ist die Dichtefluktuatung für fluide Einstoffsysteme aus wohlbekannten makroskopischen Größen berechenbar. Die Ableitung gilt nur für derartige Systeme, da der zeitliche Mittelwert der Partikeldichte ortsunabhängig ist.

Aufgrund der Additivität der Beiträge von $\langle (\Delta P)^2 \rangle$ und $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ ist es möglich, die Dichtefluktuatung molekularkinetisch zu deuten (LANDAU u. PLACZEK, 1934). Man geht davon aus, daß die Druckfluktuatung von Kompressionswellen mit großer Wellenlänge hervorgerufen wird. Sie bestehen nur aus longitudinalen Schwingungen, denn die transversalen erzeugen keine Druckschwankung und damit keine Dichteschwankung. Neben den kooperativen Bewegungen gibt es aber noch statistische (Brown'sche Molekularbewegungen), die wesentlich langsamer verlaufen. Sie haben insbesondere bei Flüssigkeiten eine große Bedeutung und werden als Diffusionsprozesse interpretiert. Sie erzeugen die Entropieschwankung, die ebenfalls zur Dichtefluktuatung beiträgt.

Diese beiden Effekte spielen bei der Deutung von Lichtstreuexperimenten eine große Rolle und können auch zum Verständnis der Dichtefluktuations, gemessen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung, herangezogen werden.

Doch zunächst muß der Zusammenhang zwischen Streuexperiment und Dichtefluktuations hergestellt werden.

Die bisherige Definition ging von sehr großen Bezugsvolumina v aus. Diese Formulierung läßt sich noch schärfer fassen, indem man die Fluktuation tatsächlich noch von der Größe des Bezugsvolumens abhängig macht. Eine natürliche Grenze nach oben ist bei Streuexperimenten durch das vom Primärstrahl ausgeleuchtete Volumen V gegeben. Wird sie erreicht, so wäre nur noch eine zeitliche Mittelung sinnvoll, doch das Streuexperiment führt in der Betrachtungsweise der kinematischen Streutheorie eine räumliche Mittelung zu einem festen Zeitpunkt durch. Wird eine endliche Zeit gemessen, so erfolgt anschließend noch eine zeitliche Mittelung. Da die Teilchenzahl konstant ist, liefert die räumliche Mittelung bereits den Wert Null, so daß durch die zeitliche nichts mehr geändert wird. Die Gesamtheit wäre nicht geeignet gewählt. Die Bezugsvolumina v müssen also klein gegenüber dem ausgeleuchteten Volumen V sein. Andererseits muß v groß gegenüber den interatomaren Abständen sein, damit die Fluktuation unabhängig von v wird. Um $F(v)$ zu erhalten, wird die lokale Dichteverteilung folgendermaßen definiert:

$$\rho(\vec{r}) = N_{v_0}(\vec{r}) / v_0 \quad 2.11$$

$N_{v_0}(\vec{r})$ ist die Anzahl der Teilchen im Volumen v_0 , dessen Lage durch den Ortsvektor $\vec{r}$ gegeben ist. $\rho(\vec{r})$ hängt von der Größe des betrachteten Volumens v_0 ab und ist nicht als Summe von Punktverteilungen mit beliebig kleinem v_0 aufzufassen, sondern als eine kontinuierliche Funktion. Es genügt, wenn v_0 die Größenordnung einiger interatomarer Abstände hat, um die atomare Struktur zu verwischen. Diese Definition ist berechtigt, da nur kleine Streuwinkel zu berücksichtigen sind. Und in diesem Winkelbereich werden nicht die Interferenzen einzelner Atome, sondern die größerer Bereiche gemessen.

$\rho(\vec{r})$ läßt sich additiv aus der konstanten mittleren Dichte $\langle \rho \rangle$ und einer ortsabhängigen Abweichung $\Delta \rho(\vec{r})$ zusammensetzen. Da nur Teilchen im ausgeleuchteten Volumen V zur Streuung beitragen können, wird $\rho(\vec{r})$ folgendermaßen angesetzt:

$$\rho(\vec{r}) = \Delta \rho(\vec{r}) + \langle \rho \rangle Y_V(\vec{r}) \quad 2.12$$

$$\text{mit } Y_V(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$Y_V(\vec{r})$ ist die Gestaltsfunktion des Volumens V .

Um den Zusammenhang zwischen Fluktuation und Streutheorie herstellen zu können, muß man von einer räumlichen Mittelung ausgehen. Man erhält dann im Gegensatz zur thermodynamisch definierten Fluktuation die "räumliche" Fl_r , die sich folgendermaßen als Funktion von v berechnen läßt:

$$Fl_r(v) = \frac{\langle N_v^2(\vec{r}) \rangle_r}{\langle N_v(\vec{r}) \rangle_r} - \langle N_v(\vec{r}) \rangle_r \quad 2.13$$

Die Teilchenzahl $N_v(\vec{r})$ in dem Bezugsvolumen v , dessen Lage durch den Ortsvektor $\vec{r}$ gegeben ist, beträgt:

$$N_v(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') Y_v(\vec{r}' - \vec{r}) d\vec{r}' = \rho * Y_v \quad 2.14$$

$Y_v(\vec{r})$ ist die Gestaltsfunktion von v und das Symbol $*$ steht für die so definierte Faltungsoperation.

Entsprechend gilt:

$$N_v^2(\vec{r}) = (\rho * Y_v)^2 \quad 2.15$$

Der Mittelwert $\langle \rangle_r$ über das gesamte Volumen V wird folgendermaßen gebildet:

$$\begin{aligned} \langle N_v(\vec{r}) \rangle_r &= \frac{1}{V} \int_V \rho * Y_v d\vec{r} = v \langle \rho \rangle \\ \text{mit } \langle \rho \rangle &= \frac{1}{V} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ \langle N_v^2(\vec{r}) \rangle_r &= \frac{1}{V} (\rho *^2 * Y_v^{*2})(0) \\ Fl_r(v) &= \int \frac{1}{N} (\rho *^2 - N \langle \rho \rangle) \frac{1}{v} Y_v^{*2} d\vec{r} \quad 2.16 \end{aligned}$$

mit $N = \langle \rho \rangle V$

Unter Anwendung des Parsevalschen Satzes folgt:

$$Fl_{\mathbf{r}}(v) = \int \frac{1}{N} F(\rho^{*2} - N \langle \rho \rangle) \frac{1}{v} \Phi^2 d\mathbf{s} \quad 2.17$$

wobei $F = \int d\mathbf{r} e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}$ der lineare Operator der Fouriertransformation ist und Φ definiert ist als

$$\Phi(\mathbf{s}) = F(Y_v) \quad 2.18$$

Jetzt kann der Zusammenhang mit der Streutheorie hergestellt werden.

Im Rahmen der Bornschen Näherung ist die Intensität $I(\mathbf{s})$ in der kinematischen Streutheorie gegeben durch:

$$I(\mathbf{s}) = F(\rho^{*2}) \quad 2.19$$

Für das in Gl. 2.12 definierte $\rho(\mathbf{r})$ gilt:

$$F(\rho^{*2}) = F(\Delta \rho^{*2}) + \langle \rho \rangle^2 V \delta(\mathbf{s}) + 2 \langle \rho \rangle F(\Delta \rho) F(Y_v)$$

bzw.

$$F(\rho^{*2} - N \langle \rho \rangle_r) = F(\Delta \rho^{*2}) \quad 2.20$$

da

$$F(\Delta \rho) F(Y_v) = 0$$

ist.

$\delta(\mathbf{s})$ ist die Diracsche Deltafunktion mit $\delta(\mathbf{s} \neq 0) = 0$ und $\int \delta(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = 1$.

Die Streuintensität $I(\mathbf{s})$ ist also für $\mathbf{s} \neq 0$ bereits durch $F(\Delta \rho^{*2})$ gegeben.

Das ist das Babinet Theorem. Entsprechend läßt sich Gl. 2.20 einsetzen in Gl.

2.17; daraus folgt:

$$Fl_{\mathbf{r}}(v) = \int \frac{1}{N} I(\mathbf{s} \neq 0) \frac{1}{v} \Phi^2(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad 2.21$$

Durch diese Beziehung wird die Abhängigkeit der räumlichen Fluktuation vom Bezugsvolumen beschrieben und der Zusammenhang mit der Streukurve hergestellt.

Wie bereits erwähnt, wird im Prinzip $\langle I(\vec{s}) \rangle_t$ gemessen, dem entspricht der zeitliche Mittelwert der räumlichen Fluktuation.

$$\langle Fl_r(v) \rangle_t = \int \frac{1}{N} \langle I(\vec{s} \neq 0) \rangle_t \frac{1}{v} s^2 ds \quad 2.22$$

Häufig ist die räumlich gemittelte Dichtefluktuatation jedoch nicht mehr zeitabhängig.

Um eine Vorstellung von der Funktion $Fl(v)$ zu entwickeln, soll das eindimensionale Unordnungsmodell von ZERNIKE und PRINS (1927) als Strukturmodell zugrunde gelegt werden. Die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen von HOSEMANN und BAGCHI (1962) kann nicht verwendet werden, da nach diesem Modell, dem dreidimensionalen Parakristall, die Streuintensität bei kleinen Winkeln stark ansteigen muß (PERRET u. RULAND, 1971). Dieser Anstieg mit $1/s^2$ für $s \rightarrow 0$ wird experimentell nicht gefunden und darf aus Stabilitätsgründen auch nicht existieren, denn die inhomogene Fluktuation eines Parakristalls entspricht der von Substanzen am kritischen Punkt, der thermodynamisch instabil ist. Liegt eine Substanz als Parakristall vor, so würde sie sofort versuchen, eine andere innere Struktur einzunehmen. Das eindimensionale Modell dagegen besitzt diese Instabilität nicht, sondern erzeugt eine endliche Dichtefluktuatation, wie gleich abgeleitet werden wird. Es berücksichtigt nur Wechselwirkungen zwischen benachbarten Atomen. Dann läßt sich die eindimensionale Korrelationsfunktion für ein endliches Gitter folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{N} \rho^{*2}(r) = \sum_{p=-N}^N \left(1 - \frac{|p|}{N}\right) h_p(r - pa) \quad 2.23$$

$$\text{mit } h_p(r) = h_1^{*p}(r) \text{ für } p > 0 \text{ und } h_{-p}(r) = h_p(-r)$$

$h_1(r)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, den nächsten Nachbarn im Abstand r zu finden, wenn das Referenzteilchen sich im Ursprung befindet. a ist der mittlere Abstand zwischen zwei Teilchen, deren Dichte ρ sei.

Die Streuintensität $I(s)$ ist nach Gl. 2.19 durch die Fouriertransformierte der endlichen Reihe gegeben:

$$\frac{1}{N} I(s) = \sum_{p=-N}^N \left(1 - \frac{|p|}{N}\right) F[h_p(r - pa)] = \sum_{p=-N}^N \left(1 - \frac{|p|}{N}\right) H_1^p e^{2\pi i p a s} \quad 2.24$$

mit $H_1(s) = F(h_1(r))$. $h_1(r)$ sei symmetrisch, dann ist $H_1(s)$ reell. Mit den Definitionen in Gl. 2.23 läßt sich die Reihe folgendermaßen zerlegen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} I(s) &= 1 + \sum_{p=1}^N H^p + \sum_{p=1}^N (H^+)^p \\ &- \frac{1}{N} \left[H \frac{d}{dH} \sum_{p=1}^N H^p + H^+ \frac{d}{d(H^+)} \sum_{p=1}^N (H^+)^p \right] \end{aligned} \quad 2.25$$

$$\text{mit } H = H_1(s) e^{2\pi i a s} \quad \text{und} \quad H^+ = H_1(s) e^{-2\pi i a s}$$

Unter Anwendung der Summenformel für geometrische Reihen wird aus Gl. 2.25:

$$\frac{1}{N} I(s) = \frac{1 - H^2}{1 + H^2 - 2 \operatorname{Re} H} - \frac{2}{N} \operatorname{Re} \left[H \frac{1 - H^N}{(1 - H)^2} \right] \quad 2.26$$

Die Intensität setzt sich aus zwei Anteilen I_1 und I_2 zusammen, wobei der erste unabhängig von der Teilchenzahl N ist und der zweite nicht. Er enthält die Volumenstreuung.

Um Gl. 2.26 weiter diskutieren zu können, werden spezielle Funktionen eingesetzt. Wählt man für $h_1(r)$ eine normierte Gaussverteilung, so ergibt sich eine unnormierte Gaussverteilung für $H_1(s)$:

$$H_1(s) = e^{-2\pi^2 \sigma^2 s^2} \quad 2.27$$

wobei σ^2 die mittlere quadratische Schwankung von $h_1(r)$ ist.

Die Volumenstreuung ist für $s \neq 0$ und große N durch den Vorfaktor $\frac{1}{N}$ bestimmt, da H^N gegen Null geht. Daher ist dieser Term für $s \neq 0$ zu vernachlässigen.

Übrig bleibt:

$$\frac{1}{N} I(s \neq 0) = \frac{1 - H_1^2(s)}{1 + H_1^2(s) - 2 H_1(s) \cos 2\pi a s} \quad 2.28$$

$I_2(s)$ liefert jedoch einen entscheidenden Beitrag bei $s = 0$.

$$\lim_{s \rightarrow 0} I_2(s) = N - \frac{\sigma^2}{a^2} \quad 2.29$$

Da gilt

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I_1(s) = \frac{\sigma^2}{a^2} \quad 2.30$$

folgt das zu erwartende Ergebnis

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I_1(s) + \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I_2(s) = N \quad 2.31$$

Zur Berechnung der Dichtefluktuations benötigt man die Volumenstreuung nicht (s. Gl. 2.21), so daß mit Gl. 2.28 weitergerechnet werden kann.

Die zu benutzende Streufunktion ist in Abb. 1 für $a = 1$ und $\sigma^2 = 0.1, 0.05$ und 0.01 dargestellt. Diesen σ^2 -Werten entspricht eine mittlere Schwankung des Abstandes zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten von 32%, 22% und 10%. Es handelt sich also um stark gestörte Strukturen.

Aus dem Grenzwert für $s \rightarrow 0$ läßt sich sofort die Dichtefluktuations $Fl(\infty)$ für 'sehr große' Bezugsvolumina angeben.

$$Fl(\infty) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s \neq 0) = \frac{\sigma^2}{a^2} \quad 2.32$$

Um den Begriff 'sehr groß' genauer zu definieren, wollen wir für dieses Modell $Fl(r)$ berechnen. Die Gestaltfunktion des eindimensionalen Bezugsvolumens sei $Y_{-L/2}^{L/2}(r)$.

$$Y_{-L/2}^{L/2}(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } r \leq L/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad 2.33$$

L ist also die Länge des Intervalls.

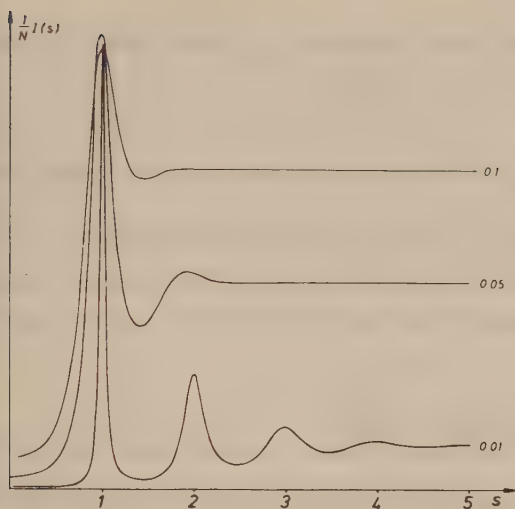


Abb. 1: Intensitätsverteilung des eindimensionalen Unordnungsmodells von ZERNIKE und PRINS für drei σ^2 -Werte.

Die Fouriertransformierte von $Y^{L/2}(r)$ lautet:

$$\Phi(s) = \frac{\sin \pi L s}{\pi s} \quad 2.34$$

Setzen wir nun Gl. 2.34 und 2.28 in Gl. 2.21 ein, so erhalten wir $F_L(L)$.

$$F_L(L) = 2 \int_0^\infty \frac{\sin^2 \pi L s}{L \pi^2 s^2} \frac{1 - e^{-4 \pi^2 \sigma^2 s^2}}{1 + e^{-4 \pi^2 \sigma^2 s^2} - 2 e^{-2 \pi^2 \sigma^2 s^2} \cos 2 \pi a s} ds \quad 2.35$$

Das Integral ist als Funktion von L numerisch berechnet worden und in Abb. 2 für $a = 1$ und $\sigma^2 = 0.1, 0.01$ und 0.0025 dargestellt.

Die Kurve fällt asymptotisch ab gegen $F_L(\infty)$ wie $1/L$. Das zeigt sich deutlich, wenn $[F_L(L) - F_L(\infty)] \cdot L$ gegen L aufgetragen wird. Die Funktion ist annähernd konstant.

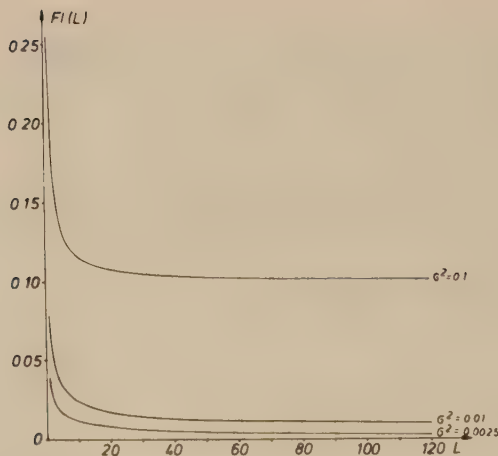


Abb. 2: Abhängigkeit der Dichtefluktuation vom Bezugsvolumen, berechnet nach dem Unordnungsmodell von ZERNIKE und PRINS für drei σ^2 -Werte.

Für alle drei σ^2 -Werte gilt, daß $Fl(L)$ für $L = 100$ weniger als 1% von $Fl(\infty)$ abweicht. Mindestens diese Größenordnung ist also gemeint, wenn das Bezugsvolumen v 'genügend groß' sein soll.

Im Folgenden wird dieser Grenzwert betrachtet. Dann ist $I(\vec{s})$ nur in der Umgebung von $\vec{s} = 0$ zu berücksichtigen. Dort ist es eine langsam veränderliche Funktion im Vergleich zu $\vec{s}^2(\vec{s})$ und kann für isotrope Substanzen als Konstante vor das Integral in Gl. 2.21 gezogen werden.

Daraus folgt:

$$Fl_r = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s \neq 0) \quad 2.36$$

da $\frac{1}{v} \int \vec{s}^2 d\vec{s} = 1$ ist.

Bei entsprechender Grenzwertbildung der Streuintensität für $\vec{s} \rightarrow 0$ erhält man also für homogene Dichteschwankungen die vom Bezugsvolumen unabhängige, endliche Fluktuation Fl_r .

Die bisher betrachteten Teilchen sind Elektronen. Daher erhält man aus den Streuexperimenten die Elektronendichtefluktuation Fl . In der Thermodynamik wird im allgemeinen mit der Partikeldichtefluktuation Fl_M gerechnet, wobei die Partikel Moleküle sind.

Wenn jedes Molekül genau Z_M Elektronen besitzt, so gilt:

$$F_l = Z_M F_{lM} \quad 2.37$$

Im Folgenden ist - wenn nicht anders vermerkt - F_l gemeint.

Wie wir bereits gesehen haben, läßt sich die Fluktuation für fluide Einstoffsysteme auch aus thermodynamischen Größen anhand der Gl. 2.10 berechnen. Für derartige Systeme liefert die räumliche Mittelung des Streuexperimentes das gleiche Ergebnis.

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s \neq 0) = \rho kT \chi_T \quad 2.38$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung ist bereits nachgewiesen worden (LEVELUT und GUINIER, 1967) und kann zur Normierung benutzt werden.

Die Herleitung, die zu Gl. 2.10 führte, gilt - wie schon oben erwähnt - nicht für Festkörper. Da uns keine äquivalente Ableitung bekannt ist, haben wir folgende Überlegungen zu diesem Problem angestellt.

Im Fall eines perfekten Kristalls ohne thermische Bewegung ist die Fluktuation gleich Null. Werden Störstellen mitberücksichtigt, so erhält man einen endlichen Wert für F_{lR} auch bei $T = 0$. Diese Größe muß ein Maß für die Imperfektion des Kristalls sein. Bei steigender Temperatur wird wie bei den Flüssigkeiten ein Beitrag der Thermoschwingungen hinzukommen, der sich aus der Streutheorie für periodische Dichteschwankungen berechnen läßt (GUINIER, 1964). Man geht dabei für eine stehende Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ von folgender Dichtefunktion aus:

$$\rho(\vec{k}, \vec{r}) = \Delta \rho(\vec{k}) \cos 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r} + \text{const. } Y_V(\vec{r}) \quad 2.39$$

dann gilt:

$$I(\vec{k}, \vec{s}) = \frac{1}{4} \Delta \rho^2(\vec{k}) V [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] \quad 2.40$$

Eine Integration für alle Wellenvektoren $\vec{k}$ mit dem Gewicht $P(\vec{k})$ liefert:

$$\frac{1}{N} I(\vec{s}) = \frac{1}{N} \int I(\vec{k}, \vec{s}) P(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{N}{2} \frac{\Delta \rho^2(\vec{s})}{\langle \rho \rangle_r^2} \quad 2.41$$

$$\text{mit } P(\vec{k}) = \frac{N}{\langle \rho \rangle} Y(\vec{k})$$

Es tragen also nur die Schwingungen zur Intensität bei, deren Wellenvektor auch in Richtung von $\vec{s}$ liegt, und das sind die longitudinalen.

Die Schwingungsamplitude $\Delta \rho(\vec{k})$ läßt sich auf die Schwingungsamplitude $A(\vec{k})$ des einzelnen Partikels zurückführen. Die Rechnung wird analog zum Kristall durchgeführt und ergibt für kleine Schwingungen und große Wellenlängen:

$$\Delta \rho^2(\vec{k}) = 4 \pi^2 \langle \rho \rangle_{\vec{r}}^2 k^2 A^2(\vec{k}) \quad 2.42$$

$$\text{mit } A^2(\vec{k}) = \frac{h}{2 \pi^2 N v(\vec{k}) m} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h v(\vec{k})}{kT}\right) - 1} \right]$$

$A^2(\vec{k})$ ist das Amplitudenquadrat eines harmonischen Oszillators, h das Plancksche Wirkungsquantum, $v(\vec{k})$ die Frequenz der Schwingung und m die Masse des Oszillators. Eine exakte quantenmechanische Ableitung findet sich z.B. bei MARADUDIN, MONTROLL und WEISS (1963).

Für den Grenzfall $\vec{s} \rightarrow 0$, bzw. große Wellenlängen folgt für isotrope Substanzen:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{N} I(s \neq 0) = \frac{kT}{m} \frac{1}{v_l^2} \quad 2.43$$

v_l ist die Schallgeschwindigkeit der langwelligen longitudinalen Gitterschwingungen. Es läßt sich also die Temperaturabhängigkeit der Fluktuation, hervorgerufen durch derartige Phononen, im harmonischen Fall berechnen.

Um eine Beziehung zu finden, die für den gesamten Temperaturbereich gültig ist, kann man folgendermaßen vorgehen:

Es gilt:

$$\rho_m v_l^2 = \frac{1}{\chi_s} \left(1 + \frac{4}{3} G_s \chi_s \right) \quad 2.44$$

$$\text{mit } \rho \cdot m = \rho_m,$$

wobei ρ_m die spezifische Dichte, χ_s die adiabatische Kompressibilität und G_s der adiabatische Schermodul ist. Dann ergibt sich für Fl im harmonischen Fall:

$$Fl(T) = \frac{\rho kT \chi}{1 + \frac{4}{3} \chi G} \quad 2.45$$

wobei ρ , $\mathcal{H}$ und G temperaturunabhängig sind. Aufgrund von Anharmonizitäten werden bei höheren Temperaturen diese drei Größen temperaturabhängig.

Um einen Anschluß an den flüssigen Bereich zu finden, wird diese Beziehung noch mit dem Verhältnis $\mathcal{H}_T / \mathcal{H}_S = c_P / c_V$ multipliziert. Dann ergibt sich ein Zusammenhang, der für alle Temperaturbereiche gültig sein kann.

$$F_l(T) = \rho kT \frac{\mathcal{H}_T}{1 + \frac{4}{3} \mathcal{H}_S G_S} \quad 2.46$$

da für Flüssigkeiten gilt: $\frac{4}{3} \mathcal{H}_S G_S \ll 1$ und andererseits für tiefe Temperaturen im harmonischen Fall $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_T$ ist.

Der zunächst formal eingeführte Faktor c_P / c_V läßt sich als erste Näherung durch einen Analogieschluß zur Theorie der Lichtstreuung folgendermaßen begründen.

Man weiß aus Experimenten an Flüssigkeiten oder festen Körpern, daß ein Teil des gestreuten Lichtes eine Energieverschiebung aufweist. Dieser Teil wird auch verschobener Anteil genannt und ist als Brillouin-Streuung bekannt. Der unverschobene Anteil wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

Die Verschiebung wird dadurch hervorgerufen, daß eine Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlten Photon und Phononen besteht, wobei ein Energieübertrag stattfindet. Um diesen Effekt zu verstehen, geht man von einer orts- und zeitabhängigen Dichtefunktion $\rho(\vec{r}, t)$ aus. Dann ergibt sich die Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$ (van HOVE, 1954) zu:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \rho(\vec{r}, t) * \rho(-\vec{r}, 0) \quad 2.47$$

Der Anfangszeitpunkt kann gleich Null gesetzt werden, da die Korrelationsfunktion neben der räumlichen nur von der zeitlichen Differenz abhängt. $G(\vec{r}, 0)$ ist die bisher berücksichtigte Funktion, die also keine zeitliche Verschiebung aufweist.

Die gestreute Intensität ist durch eine räumliche und zeitliche Fouriertransformation gegeben:

$$S(\vec{s}, \nu) = \int_V d\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt G(\vec{r}, t) e^{2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{s} + \nu t)} \quad 2.48$$

und wird damit frequenzabhängig.

Wird über alle Frequenzen integriert, was experimentell bei der Röntgenstreuung immer der Fall ist, so erhält man die bisher betrachtete Streufunktion $I(\vec{s})$:

$$\begin{aligned}
 I(\vec{s}) &= \int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{s}, \nu) d\nu = \int_V d\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt G(\vec{r}, t) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \nu t} d\nu \\
 &= \int_V d\vec{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt G(\vec{r}, t) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} \delta(t) = \int_V G(\vec{r}, 0) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r} \quad 2.49
 \end{aligned}$$

Um den Einfluß der Thermoschwingung zu untersuchen, wird in Abwandlung von Gl. 2.39 $\rho(\vec{r}, t)$ als Überlagerung laufender Wellen angesetzt. Für eine Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ und der Frequenz $\nu(\vec{k})$ gilt:

$$\rho(\vec{k}, \vec{r}; \nu(\vec{k}), t) = \text{const} + \Delta\rho(\vec{k}) \cos 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r} \cos 2\pi \nu(\vec{k}) t \quad 2.50$$

$S(\vec{s}, \nu)$ ist auch gegeben durch:

$$S(\vec{s}, \nu) = \frac{1}{N} F[\rho(\vec{r}, t)] F^+[\rho(\vec{r}, 0)] \quad 2.51$$

Aus 2.50 erhält man für $\vec{s} \neq 0$

$$\begin{aligned}
 F[\rho(\vec{r}, t)] &= \frac{1}{4} \Delta\rho(\vec{k}) [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] [\delta(\nu - \nu(\vec{k})) + \delta(\nu + \nu(\vec{k}))] \\
 F^+[\rho(\vec{r}, 0)] &= \frac{1}{2} \Delta\rho(\vec{k}) [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] \quad 2.52
 \end{aligned}$$

Dann ergibt sich anstelle von Gl. 2.40:

$$S(\vec{s}, \nu) = \frac{1}{8} \Delta\rho(\vec{k}) \frac{V}{N} [\delta(\vec{s} - \vec{k}) + \delta(\vec{s} + \vec{k})] [\delta(\nu - \nu(\vec{k})) + \delta(\nu + \nu(\vec{k}))] \quad 2.53$$

Die Wechselwirkung zwischen Phonon und Photon liefert einen Beitrag zur Streuung, wenn der Streuvektor, der die Differenz zwischen dem Wellenvektor der eingestrahnten und auslaufenden elektromagnetischen Welle darstellt, und der Wellenvektor des Phonons bis auf das Vorzeichen gleich sind. Dieses Ergebnis war bereits in Gl. 2.40 errechnet worden. Bei dem Streuprozess erfährt das Photon noch eine Energieverschiebung um $\pm h\nu(\vec{k})$, und auf diesem Effekt beruht die Brillouin-Streuung.

Daß auch in amorphen Substanzen Phononen mit einer genügend großen Lebenszeit existieren müssen, wird durch eine Reihe von Messungen nachgewiesen. Man findet auch bei tiefen Temperaturen Brillouin-Streuung, deren Intensität wie die eines harmonischen Oszillators linear mit der Temperatur abnimmt. Außerdem läßt sich die mittlere freie Weglänge eines Phonons aus der thermischen Leitfähigkeit berechnen. Erreichen die Probenabmessungen diese Größenordnung, so werden die Phononen an der Oberfläche gestreut und die thermische Leitfähigkeit wird von der Probengröße abhängig. Dieser an Kristallen bekannte Effekt ist auch an Silizium-Gläsern gefunden worden und läßt sich exakt berechnen, wenn man die Oberflächenstreuung berücksichtigt. D.h. die Leitfähigkeit ist nur durch Phononen bestimmt und durch keine anderen unbekannten Anregungen (POHL, LOVE und STEPHENS, 1973).

Wir wissen aus Gl. 2.38, daß für Flüssigkeiten die Streuintensität bei kleinen Streuvektoren durch thermodynamische Zustandsgrößen gegeben ist, und aus der Ableitung von Gl. 2.10 folgt, daß sie sich aus zwei Anteilen zusammensetzt. Der eine, die Druckfluktuation, entspricht gerade dem Beitrag der Phononen und ist durch

$$Fl_{\Delta P} = \rho kT \alpha_T \frac{c_V}{c_P} \quad (\text{siehe Gl. 2.10})$$

gegeben.

Um die Gesamtfluktuation zu erhalten, ist $Fl_{\Delta P}$ mit c_P/c_V zu multiplizieren, dem sogenannten Landau-Placzek-Verhältnis. Die in Gl. 2.43 berechnete Fluktuation entspricht dem Druckanteil $Fl_{\Delta P}$, der analog zu den Flüssigkeiten mit c_P/c_V zu multiplizieren ist. So erhält man Gl. 2.46 .

Für Temperaturbereiche im festen Körper, in denen Anharmonizitäten berücksichtigt werden müssen, mag Gl. 2.46 eine erste Näherung sein, da das Verhältnis c_P/c_V streng nur für Flüssigkeiten abgeleitet wurde.

Die bisher diskutierten thermischen Effekte führen dazu, daß $Fl(T)$ am absoluten Nullpunkt Null wird. Störungen im Kristallgitter erzeugen bei $T = 0$ bereits einen endlichen Wert für die röntgenographisch bestimmte, also räumlich gemittelte Fluktuation Fl_r .

Einen besonders großen Wert erzeugt der Unordnungszustand der glasigen Erstarrung. Man erhält also einen Strukturterm Fl_g , der ein Maß für die Unordnung sein muß und der bei $T=0$ erhalten bleibt. In wie weit Fl_g noch temperaturabhängig ist, muß das Experiment zeigen, jedoch ist nur eine geringe Abhängigkeit unterhalb des Glasumwandlungspunktes zu erwarten, da die Unordnungsstruktur "eingefroren" ist. Zur Bestimmung dieser Größe ist von der Gesamtfuktuation der thermische Anteil, gegeben durch Gl. 2.46, abzuziehen.

Bisher wurden nur Einkomponentensysteme betrachtet. Berücksichtigt man jedoch Mehrkomponentensysteme, so ist zu klären, wie die Gesamtfuktuation sich aus den einzelnen Komponenten zusammensetzt.

Im Fall eines Zweikomponentensystems gilt, wenn N_1 bzw. N_2 die Partikelzahlen der Komponente 1 bzw. 2 mit $N_1 + N_2 = N$ sind:

$$Fl = \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} Fl_1 + \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N \rangle} Fl_2 + \frac{2}{\langle N \rangle} [\langle N_1 N_2 \rangle - \langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle] \quad 2.54$$

Wenn die Teilchenzahlen jeder Komponente unabhängig voneinander fluktuieren, das ist z.B. der Fall, wenn die Komponenten als zwei getrennte Phasen vorliegen, dann ergibt sich die einfache Beziehung:

$$Fl = c_1 Fl_1 + (1 - c_1) Fl_2 \quad \text{mit} \quad c_1 = \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle}$$

$$\text{bzw.} \quad Fl = c_1 (Fl_1 - Fl_2) + Fl_2$$

2.55

Die Fluktuationen setzen sich also multipliziert mit ihren Gewichtsanteilen additiv zur Gesamtfuktuation zusammen.

Bei Vorliegen einer Proportionalität zwischen der Gesamtfuktuation und c_1 und unter der Annahme, daß Fl_1 und Fl_2 nicht von c_1 abhängen, lassen sich die Fluktuationen der einzelnen Komponente bestimmen.

3. Aufbau einer temperierbaren Röntgenkleinwinkelkamera

Die Apparatur ist auf einem Philips-Röntgengenerator aufgebaut, der eine für Höchstleistungen ausgelegte Röntgenröhre mit Cu-Anode bei 1600 W (40 mA und 40 KV) betreibt. Man braucht diese hohe Belastung, um die Primärstrahlintensität entsprechend zu erhöhen, da die zu untersuchende Streustrahlung bei kleinen Winkeln sehr gering ist. Für unsere Messungen benötigten wir einen Meßbereich des Streuwinkels 2θ von 2° bis 10° . Man kommt daher mit einem Weitwinkelgoniometer im Durchstrahlverfahren aus und kann auf eine spezielle Kleinwinkelkamera verzichten.

In der Abb.3 ist der Aufbau einschließlich Vakuum- und Temperiereinrichtung schematisch dargestellt. Die gestreute Intensität wird entweder über einen gebogenen Quarz-Einkristall oder durch ein Ni-Filter auf CuK_α -Strahlung monochromatisiert und dann mit einem Proportionalzähler registriert. Ein Impulshöhendiskriminator unterdrückt die höheren harmonischen Anteile beim Monochromator und die harte Bremsstrahlung beim Ni-Filter. Die Vor- und Nachteile der beiden Monochromatisierungsverfahren werden später noch diskutiert.

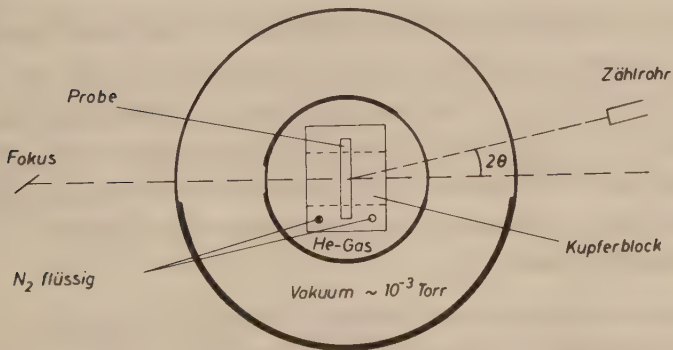


Abb.3: Schematische Darstellung der Meßapparatur mit Zweikammersystem und temperierbarem Kupferblock.

Als Fenstermaterial für die strahlungsdurchlässigen Teile der Apparatur ist Beryllium-Folie von 0,1 mm Dicke gewählt worden. Sämtliche fest eingebauten Einzelteile wurden entweder zusammengelötet oder mit einem tief- und hochtemperaturbeständigen Zwei-Komponentenkleber vakuumdicht zusammengefügt. Die innere Glocke, die einem Temperaturbereich von -196° bei $+120^{\circ}$ ausgesetzt ist, wird nach Einsetzen der Probe mit Indiumdraht abgedichtet. Dadurch läßt sich die verlangte temperaturbeständige Vakuumdichtigkeit erzielen.

Die Probe wird unter leichtem Federdruck in einen temperierbaren Kupferblock eingeschraubt, der sich in der inneren Glocke befindet, die evakuiert oder mit Helium-Gas gefüllt werden kann. Die Glocke wird von einem Isoliervakuum ($\approx 10^{-3}$ Torr) umschlossen. Die gesamte Probenhalterung steht fest und wandert nicht mit dem Zählrohrarm mit. Diese Bewegung ist einerseits bei den kleinen Winkeln nicht nötig, andererseits hat diese Vorrichtung den Vorteil, daß die Zuführungen in den Kupferblock für den flüssigen Stickstoff und die Vakuumschlüsse nicht beweglich sein müssen und sich daher leichter anbauen lassen. Die Temperierung erfolgt außer durch den flüssigen Stickstoff noch durch einen elektrischen Heizdraht. Das Helium-Gas (≈ 500 Torr) in der inneren Glocke sorgt für eine konstante Temperatur um die Probe herum und stört die Leerstreuung nicht. Wasserstoffgas wurde aus Sicherheitsgründen nicht benutzt. Außerdem kann es leichter in die Polymere diffundieren.

Die Temperatur wird mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle sich in einer Bohrung in der Probe befindet. Dieses Loch ist 1 mm vom ausgeleuchteten Volumen entfernt und wird nach Einführung der Lötstelle mit Leitsilber verschlossen. Bei der Führung des Thermodrahtes ist darauf zu achten, daß kein Kontakt mit dem Kupferblock besteht. Dieser meßtechnische Aufwand zur Temperierung und zur Temperaturmessung ist nötig, da die untersuchten Substanzen sehr schlechte Wärmeleiter sind.

Daß mit dieser Meßvorrichtung auch tatsächlich die Probentemperatur angezeigt wird, läßt sich folgendermaßen nachprüfen. Die Bragg-Reflexe von Polymeren verändern ihre Lage in Abhängigkeit von der Temperatur um einige zehntel Grad, da die Gitterkonstanten der Einheitszelle temperaturabhängig sind. Mißt man nun die Intensität auf der Flanke z.B. des (110)-Reflexes von Polyäthylen, so bewirkt eine Temperaturänderung eine leichte Winkelverschiebung des Maximums und damit eine große Intensitätsänderung bei dem fest eingestellten Winkel auf der Flanke.

Die gemessene Funktion Intensität gegen Temperatur zeigt, daß die Intensität bei Temperaturänderungsgeschwindigkeiten von etwa $0,5^{\circ}$ bis 1° pro Minute innerhalb der Meßgenauigkeit keine zeitliche Verzögerung gegenüber der Temperatur aufweist.

Für Messungen an Flüssigkeiten wurden spezielle Küvetten für vier unterschiedlich dicke Flüssigkeitsschichten entwickelt (1, 2, 3, 4 mm), die anstelle der festen Proben in den Kupferblock eingeschraubt werden können. Das Fenstermaterial ist ebenfalls Beryllium. Das Einfüllloch wird mit Indium vakuumdicht verschlossen. Direkt vor dem Zählrohrfenster befindet sich eine Halterung, um die Proben zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aufzunehmen. Dadurch wird die Kleinwinkelstreuung mit berücksichtigt. Der Zählrohrarm wird auf einen CuK_{α} -Bragg-Winkel eingestellt und die Intensität mehrmals mit und ohne Probe gemessen.

4. Auswertung der experimentellen Daten zur Berechnung der Fluktuation

Die observierte und zum Streuwinkel $2\theta \rightarrow 0$ extrapolierte Intensität liefert nicht sofort die Dichtefluktuation, sondern es müssen zunächst noch einige Korrekturen durchgeführt werden.

4.1. Normierung der Streuintensität in Elektroneneinheiten

Für eine Meßanordnung im Durchstrahl bei kleinen Winkeln ergibt sich folgende Beziehung für die observierte Intensität $I_{\text{obs}}(\vec{s}_{13})$, gemessen in der Ebene, die im Ursprung des reziproken Raumes tangential zur Ewald-Kugel steht (PERRET und RULAND, 1972)

$$I_{\text{obs}}(\vec{s}_{13}) = v A [I_0(\vec{s}_{13}) * I_{\text{e.u.}}(\vec{s}_{13})] + e^{-\mu t} I_1(\vec{s}_{13}) \quad 4.1$$

$\vec{s}_{13}$ ist ein Vektor in dieser Tangentenebene. v beschreibt das Streuvermögen eines einzelnen Elektrons und ist gegeben durch $v = 7,947 \cdot 10^{-10} \lambda^2 \text{ \AA}^4$; λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, für CuK_{α} -Strahlung gilt $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. Da der gestreute Röntgenstrahl auf dem Weg t durch die Probe um $e^{-\mu t}$ geschwächt wird (μ = Absorptionskoeffizient), andererseits die Intensität mit der Zahl der streuenden Partikel ansteigt, die proportional zu t ist, ergibt sich für kleine Winkel bei konstanter Probendicke der Absorptionsfaktor $A = t e^{-\mu t}$.

Weiterhin ist die Streustrahlung proportional zur eingestrahlten Primärstrahlintensität $I_0(\vec{s}_{13})$ gefaltet mit dem auf Elektroneneinheiten (electron units) normierten Schnitt der Streuintensität $I_{e.u.}(\vec{s}_{13})$.

Dabei ist $I_{e.u.}(\vec{s}_{13})$ gegeben durch:

$$I_{e.u.}(\vec{s}_{13}) = [I_{e.u.}(\vec{s})]_{13} \quad 4.2$$

$$\text{mit } I_{e.u.}(\vec{s}) = \frac{1}{V} F(\rho^{*2})$$

Das Symbol $[f(\vec{x})]_{13}$ bezeichnet den Schnitt einer im dreidimensionalen Raum definierten Funktion $f(\vec{x})$ in einer Ebene, die durch die 1- und 3-Achse aufgespannt wird.

Der zweite Term $e^{-\mu t} I_1(\vec{s}_{13})$ berücksichtigt die Leerstreuung, die auch ohne Probe bei diesen kleinen Winkeln vorhanden und auf Blendenstreuung zurückzuführen ist. I_1 wird bei Vorhandensein der Probe um $e^{-\mu t}$ geschwächt.

Die Beziehung 4.1 vereinfacht sich, wenn $I_{e.u.}(\vec{s}_{13})$ eine im Vergleich zu $I_0(\vec{s}_{13})$ langsam variierende Funktion ist. Dann läßt sich $I_{e.u.}(\vec{s}_{13})$ als Konstante vor das Faltungsintegral ziehen:

$$I_{\text{obs}}(\vec{s}_{13}) = v A I_p I_{e.u.}(\vec{s}_{13}) + e^{-\mu t} I_1(\vec{s}_{13}) \quad 4.3$$

$$\text{mit } I_p = \int I_0(\vec{s}_{13}) d\vec{s}_{13}$$

Für isotrope Substanzen ist I_{obs} nur eine Funktion von $s = \frac{2}{\lambda} \sin \theta$. Es genügt, I_{obs} in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ zu messen. Dann schreibt sich Gl.4.3:

$$I_{\text{obs}}(2\theta) = v A I_p I_{e.u.}(2\theta) + e^{-\mu t} I_1(2\theta)$$

Die Elektronendichtefluktuations ist gegeben durch:

$$Fl = \frac{1}{\rho} \lim_{2\theta \rightarrow 0} I_{e.u.}(2\theta \neq 0)$$

$$Fl = \frac{1}{v A I_p \rho} \lim_{2\theta \rightarrow 0} [I_{\text{obs}}(2\theta \neq 0) - e^{-\mu t} I_1(2\theta)] \quad 4.4$$

Die mittlere Elektronendichte $\rho = \frac{N}{V}$ läßt sich aus der makroskopischen spezifischen Dichte ρ_m folgendermaßen berechnen:

$$\rho = \frac{L}{10^{24}} \frac{Z}{M} \rho_m = 0,60225 \frac{Z}{M} \rho_m$$

L ist die Loschmidtsche Zahl $= 6,0225 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$, Z die Zahl der Elektronen pro Partikel und M das Molgewicht. Für Polymere kann man sich auf eine Monomereinheit als Partikel beziehen. Der Faktor 10^{24} rechnet ρ_m mit der Dimension $\text{gr/cm}^3 = 10^{-24} \text{ gr/\AA}^3$ um in $\text{gr/\AA}^{-3}$.

Da es experimentell nicht immer möglich ist, die Probendicke genügend genau zu bestimmen, andererseits $e^{-\mu t}$ sehr exakt meßbar ist, wird der Absorptionsfaktor $A = t e^{-\mu t}$ umgeschrieben in $A' = \mu A = \mu t e^{-\mu t}$. Diese Größe enthält nur röntgenographisch gemessene Werte. Dann ergibt sich der Faktor μ/ρ_m , der unabhängig vom Zustand der Substanz ist. Ist μ/ρ_m einmal bei Zimmertemperatur gemessen, dann kann er für alle anderen Temperaturen auch verwendet werden. Dadurch wird der statistische Fehler verringert. Der Absorptionsfaktor ist dagegen temperaturabhängig. In erster Näherung ergibt sich:

$$\mu(T) t(T) e^{-\mu(T) t(T)} = \mu_0 t_0 e^{-\mu_0 t_0} (1 + 2 \alpha T (\mu_0 t_0 - 1)) \quad 4.5$$

wenn α der lineare Ausdehnungskoeffizient ist. Für $\mu_0 t_0 = 1$, gemessen bei der Referenztemperatur T_0 , wird der Absorptionsfaktor von der Temperatur unabhängig. Um Temperaturkorrekturen zu vermeiden, empfiehlt es sich daher, $t_0 = \frac{1}{\mu_0}$ zu wählen.

μ wird üblicherweise in cm^{-1} angegeben. Die Umrechnung in $\text{\AA}^{-1}$ liefert einen Faktor 10^{-8} . Der Grenzwert $\lim_{2\theta \rightarrow 0} [I_{\text{obs}}(2\theta \neq 0) - e^{-\mu t} I_1(2\theta)]$ wird kurz mit $I(0)$ bezeichnet.

Dann schreibt sich Gl. 4.4:

$$Fl = \frac{1}{0,1138 I_p} \frac{M}{Z} \frac{\mu}{\rho_m} \frac{I(0)}{\mu t e^{-\mu t}} \quad 4.6$$

In dieser Gleichung stehen auf der rechten Seite nur noch meßbare bzw. bekannte Größen und ein Zahlenfaktor. Damit ist die Fluktuation bestimmbar.

4.2. Extrapolation zum Streuwinkel 2θ gegen Null

Zunächst soll der Grenzwert $I(0)$ berechnet werden. Da prinzipiell nicht bis zum Streuwinkel $2\theta=0$ gemessen werden kann, andererseits $I(0)$ möglichst genau bestimmt werden soll, empfiehlt es sich, einen Winkelbereich - in unserem Fall von $2\theta = 3^\circ$ bis $2\theta = 10^\circ$ - auszumessen und dann zu $2\theta = 0$ zu extrapolieren. Wenn die Intensität merklich vom Streuwinkel abhängt, ist dieses Verfahren sinnvoller, als nur den Wert der Intensität beim kleinsten noch meßbaren Streuwinkel zu berücksichtigen.

In Abb.4 sind die Streukurven dieses Winkelintervalls von einigen Flüssigkeiten und amorphen Polymeren aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Intensität vom Winkel, wodurch die Extrapolation erschwert wird. Daher ist die Auftragung $\log I$ gegen $(2\theta)^2$ gewählt worden, die den Kurvenverlauf linearisiert und dadurch den Grenzwert leicht ermitteln läßt.

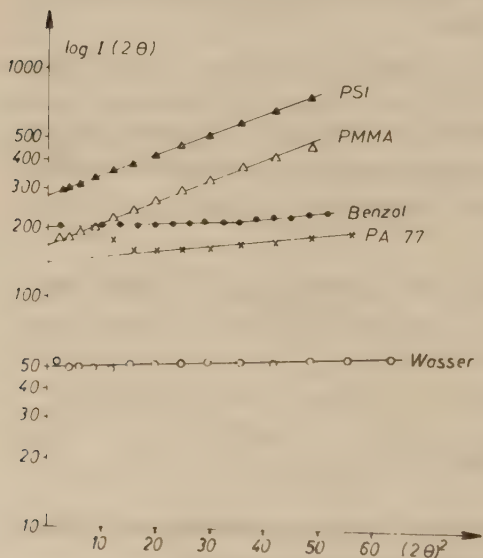


Abb.4: Logarithmische Auftragung der Streuintensität bei kleinen Winkeln gegen $(2\theta)^2$.

Beim teilkristallinen Polyäthylen zeigt sich ein Anstieg zu kleinen Winkeln, der durch die Überstruktur der Lamellenkristalle hervorgerufen wird. Diese Kleinwinkelintensität wird durch Extrapolation abgetrennt.

Es ergibt sich empirisch die Funktion

$$I(2\theta) = F l e^{a 2\theta^2} \quad 4.7$$

für kleine Winkel mit positivem a .

Eine derartige Funktion sollte man auch theoretisch erwarten, da die Streuung, hervorgerufen durch thermische Bewegung, die Comptonstreuung und die Partikelstreuung mit geraden Potenzen von 2θ anwachsen, so daß sich neben $(2\theta)^2$ näherungsweise auch die exponentielle Abhängigkeit ergibt. Für eine exakte Berechnung benötigt man letztlich ein Strukturmodell für Flüssigkeiten und amorphe Substanzen, das gerade das Fehlen der Fernordnung richtig beschreibt. Für den dreidimensionalen Fall ist es unseres Wissens nach noch nicht entwickelt worden. Das bereits erwähnte eindimensionale Modell von ZERNIKE und PRINS liefert im übrigen auch eine Abhängigkeit in geraden Potenzen von 2θ .

4.3. Dickenabhängigkeit

Für das im Kleinwinkelbereich übliche Durchstrahlverfahren ergibt sich ein Korrekturfaktor $A = \mu t e^{-\mu t}$, der die Dickenabhängigkeit der Intensität berücksichtigt. Die Abb. 5 zeigt die Streukurve eines 43 %igen kristallinen Polyäthylens für vier verschiedene Dicken.

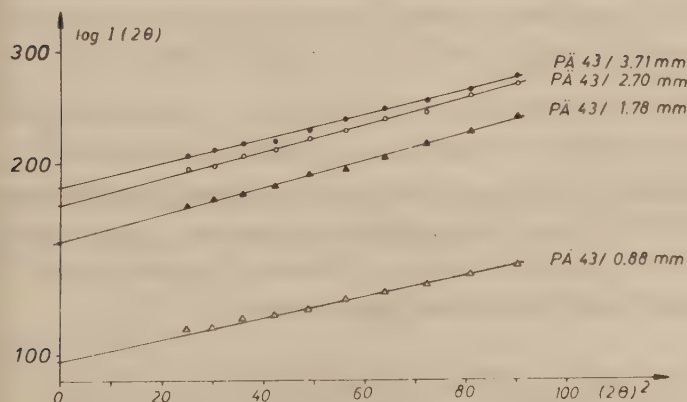


Abb. 5: Streuintensität ohne Absorptionskorrektur von vier unterschiedlich dicken PA 43 - Proben.

Die extrapolierten Grenzwerte $I(0)$ unterscheiden sich erheblich. Wendet man die Dickenkorrektur an und trägt $I(0)/\mu t e^{-\mu t}$ gegen μt auf, so ist diese Größe nicht konstant, sondern steigt noch mit zunehmender Dicke an.

In Abb. 6 ist $\log I(0) / \mu t e^{-\mu t}$ gegen μt dargestellt. Die logarithmische Auftragung dient zur Linearisierung der Kurve und damit zur systematischen Extrapolation.

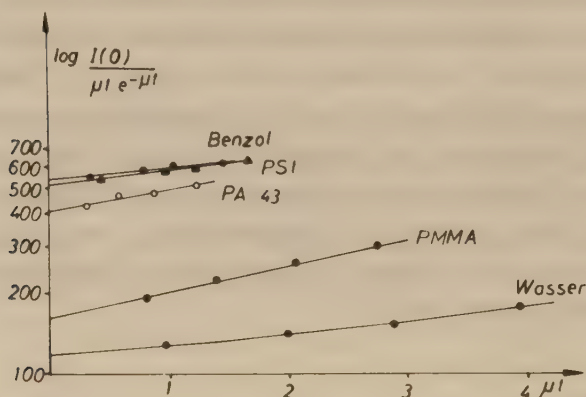


Abb. 6: Zu $2\theta \rightarrow 0$ extrapolierte Streuintensität, dividiert durch den Absorptionsfaktor, als Funktion der Probendicke.

Eine Abhängigkeit von der Probendicke ist bereits an Streukurven des Wassers untersucht worden (CHONACKY und BEEMANN, 1968). Die Autoren erklärten sie durch Mehrfachstreuung, die insbesondere dann bei kleinen Winkel zu berücksichtigen sei, wenn die Streuintensität im Vergleich zum Weitwinkelbereich sehr klein ist.

Man geht im Falle der Zweifachstreuung von der Vorstellung aus, daß der gestreute Strahl noch einmal in der Probe von einem weiteren Streuzentrum abgelenkt wird und sie dann erst verläßt (s. Abb. 7). So erhält man unter einem bestimmten Winkel 2θ eine zusätzliche Streuung, die man einfach berechnen kann, wenn die Blendbreiten gegenüber der Probendicke groß sind. Mit dieser Vereinfachung läßt sich ein wesentlicher Teil der Mehrfachstreuung abschätzen.

Nach Abb. 7 ist die Einfachstreuung $P_1(\overline{2\theta})$ gegeben durch:

$$P_1(\overline{2\theta}) = I_0 I_{\text{obs}}(\overline{2\theta}) \int_0^t e^{-\mu x_1} e^{-\mu \frac{t-x_1}{\cos 2\theta}} dx_1 \quad 4.8$$

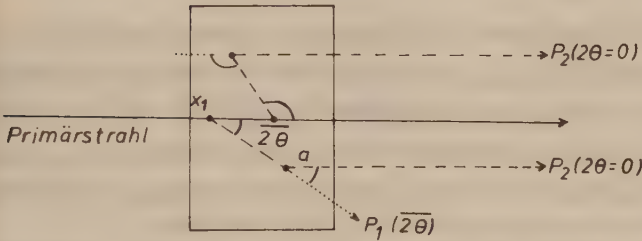


Abb. 7: Strahlengang von zweimal in der Probe unter großem Winkel gestreuten Strahlen, die bei $2\theta = 0$ einen zusätzlichen Beitrag liefern.

Wenn der Polarisationsfaktor zunächst gleich Eins gesetzt ist, errechnet sich die Zweifachstreuung $P_2(0)$ beim Streuwinkel Null für dieses $\overline{2\theta}$ zu:

$$\begin{aligned} P_2(0)_{\overline{2\theta}} &= I_0 I_{\text{obs}}^2(\overline{2\theta}) \int_0^t da \int_0^{t-a} dx_1 e^{-\mu x_1} e^{-\mu(t-x_1-a)} e^{-\frac{\mu a}{\cos 2\theta}} \\ &= I_0 I_{\text{obs}}^2(\overline{2\theta}) e^{-\mu t} t^2 \left[\frac{e^{-\alpha t}}{\alpha^2 t^2} + \frac{1}{\alpha t} - \frac{1}{\alpha^2 t^2} \right] \quad 4.9 \end{aligned}$$

$$\text{mit } \alpha = \mu \left[\frac{1}{\cos 2\theta} - 1 \right]$$

Eine weitere Integration über $\overline{2\theta}$ unter Berücksichtigung des Polarisationsfaktors $f(\overline{2\theta})$ ergibt nun für die Gesamtintensität $P(0)$:

$$\begin{aligned} P(0) &= P_1(0) \left(1 + \frac{P_2(0)}{P_1(0)} \right) \\ &= P_1(0) \left[1 + \frac{t}{I_{\text{obs}}(0)} \int d(\overline{2\theta}) I_{\text{obs}}^2(2\theta) f(\overline{2\theta}) g(\overline{2\theta}) \right] \quad 4.10 \end{aligned}$$

$$\text{mit } f(2\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\theta) |\tan 2\theta|$$

$$\text{und } g(2\theta) = \frac{e^{-\alpha t}}{\alpha^2 t^2} + \frac{1}{\alpha t} - \frac{1}{\alpha^2 t^2}$$

Nach Gl. 4.10 steigt also die durch den Absorptionsfaktor korrigierte Intensität noch mit der Probendicke an, wodurch sich auch unsere Messungen scheinbar erklären lassen.

Bei den experimentellen Ergebnissen des Polyäthylens zeigt sich jedoch ein Problem. Der Wert des Integrals in Gl. 4.10 sollte in erster Näherung für alle Kristallanteile (43 % bis 85 %) und für alle Temperaturen konstant sein, d.h. der absolute Wert, der durch die Mehrfachstreuung hinzukommt, müßte der gleiche sein. Das ist aber nicht der Fall, wie die Abb.8 zeigt, denn aus dem graphisch dargestellten Kurvenverlauf ergibt sich im Gegensatz zu Gl. 4.10 folgende Beziehung:

$$P(0)/A' = I(0,0)e^{\mu t} \approx I(0,0)(1 + c_{\mu}t) \quad 4.11$$

mit einer für alle Kristallanteile konstanten Größe c , d.h. die Dickenzunahme wächst auch mit $I(0,0)$

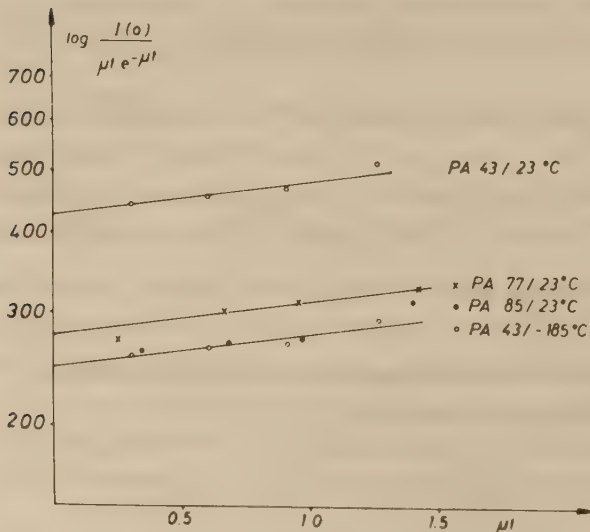


Abb.8: Zu $I(0,0)$ proportionale Dickenabhängigkeit der zu $2\theta \rightarrow 0$ extrapolierten Streuintensität von Polyäthylen für drei Kristallanteile und zwei Temperaturen.

Der gleiche Effekt zeigt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit von $P(0)/A'$ für verschiedene Dicken betrachtet. 43 %ig kristallines Polyäthylen ist bei Zimmertemperatur und der des flüssigen Stickstoffes für vier Dicken gemessen worden und es gilt wieder Gl. 4.11.

Geht man von der Näherung ab, daß das Integral

$$\int d(2\theta) I_{\text{obs}}^2(2\theta) f(2\theta) g(2\theta)$$

für alle Zustände gleich sei, so läßt sich Gl. 4.11 auch nicht mit Gl. 4.10 in Einklang bringen, da mit $I_{\text{obs}}^2(2\theta)$ auch c mit wachsendem Kristallanteil größer wird statt kleiner. Die gleichen Verhältnisse treffen auch bei der Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Streuung zu, so daß zunächst geschlossen werden muß, daß nicht die Mehrfachstreuung für diesen Effekt verantwortlich sein kann.

Um trotzdem auf quantitativ auswertbare Absolutwerte zu kommen, muß neben der Extrapolation zum Streuwinkel Null noch zur Dicke Null extrapoliert werden. Die so erhaltene Größe wird mit $I(0,0)$ bezeichnet:

$$I(0,0) = \lim_{t \rightarrow 0} (I(0) / \mu t e^{-\mu t}) \quad 4.12$$

4.4. Bestimmung der Primärstrahlintensität

Nachdem $I(0,0)$ durch zwei Extrapolationen bestimmt wurde, muß noch I_p , die Primärstrahlintensität, ermittelt werden, um die Fluktuation zu erhalten.

Es gibt im allgemeinen zwei Wege. Der eine führt über die direkte Messung im durch Standardfilter abgeschwächten Primärstrahl und der andere über die Messung der Streuintensität von Standardproben, deren Intensität bereits normiert wurde. Wir haben beide Möglichkeiten untersucht. Mit der zweiten soll begonnen werden, da sie besonders interessant im Zusammenhang mit dem Ziel dieser Arbeit ist.

Über die Beziehung 2.38 ist es möglich, die Intensität $I(0)$ für Flüssigkeiten aus thermodynamischen Größen zu bestimmen, ohne auf andere Normierungsprobleme eingehen zu müssen. Andererseits ist aus den Streukurven von Wasser, Benzol und Glykol deren $I(0)$ bestimmt worden, und durch Division durch das thermodynamisch berechnete $I(0)$ und die bekannten Faktoren konnte I_p dreimal unabhängig voneinander ermittelt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die drei Werte stimmen gut überein, im weiteren wird der Mittelwert zu Grunde gelegt.

Tabelle 1: Bestimmung der Primärstrahlintensität durch normierte Flüssigkeitsstreu-
kurven.

	$\mathcal{R}_T / \text{dyn/cm}^2$	Fl (20°C)	I_p	$\langle I_p \rangle$
Wasser	$4,58 \cdot 10^{-11}$	0,620	$5,247 \cdot 10^4$	
Benzol	$9,44 \cdot 10^{-11}$	1,088	$5,206 \cdot 10^4$	$5,285 \cdot 10^4$
Glykol	$3,72 \cdot 10^{-11}$	0,564	$5,401 \cdot 10^4$	

Der Vorteil der zweiten Methode besteht darin, direkt die Primärstrahlintensität auszumessen. Bei der Monochromatisierung durch ein Ni-Filter befindet sich im allgemeinen noch zur Vermeidung von Strahlung, die nicht von der Probe erzeugt wird, ein Satz sehr dünner paralleler Metallamellen (Soller-Slits) im Strahlengang vor dem Zählrohr. Dadurch wird die Intensität des Primärstrahls in unbestimmbarer Weise anders geschwächt als die der Streustrahlung. Will man die Soller-Slits vermeiden, so empfiehlt sich die Monochromatisierung durch einen gebogenen Si-Finkristall. Dann ist es möglich, $I_0(\vec{s}_{12})$ zu messen, indem man in s_1 -Richtung das Profil mit dem Zählrohr abfährt und dabei den Primärstrahl mit einem genau definierten Ni-Filter abschwächt und indem zur Bestimmung des Profils in s_3 -Richtung eine Photoaufnahme gemacht wird. Da der gesamte Absorptionsfaktor von der Größenordnung 10^{-6} sein muß, besteht das Ni-Filter in unserem Fall aus sechs Filtern, deren Absorption einzeln sehr genau meßbar ist.

Durch folgende Beziehungen läßt sich I_p aus den experimentellen Daten errechnen. Durch die Photoaufnahme des Primärstrahls (Abb.9) wird bestätigt, daß es richtig ist, $I_0(\vec{s}_{13})$ als Produkt zweier Funktionen $J_0(s_1)$ und $W(s_3)$ zu schreiben, wobei die eine nur von s_1 abhängt und die andere von s_3 .

Die Aufnahme ist mit einem Photometer ausgewertet worden.



Abb. 9: Photoaufnahme des Primärstrahls.

In der Abb. 10 ist das Profil als Funktion von s_1 an drei verschiedenen s_3 -Werten dargestellt. Diese drei Funktionen sind ungefähr auf die gleiche Höhe normiert worden und dann identisch. Außerdem ist die Intensitätsverteilung an drei verschiedenen s_1 -Werten als Funktion von s_3 bestimmt worden. Die Abb. 11 zeigt, daß sich die Verteilungen exakt decken.

Daher gilt:

$$I_0(\vec{s}_{13}) = J_0(s_1) W(s_3)$$

$$I_p = \int I_0(\vec{s}_{13}) d\vec{s}_{13} = \int J_0(s_1) ds_1 \int W(s_3) ds_3 \quad 4.13$$

$J_0(s_1)$ wird mit dem Zählrohr ermittelt und $W(s_3)$ mit der Normierung $W(0) = 1$ aus der Photoaufnahme. Allerdings ist die Verteilung $W_{Ph}(s_3)$ auf der Aufnahme noch mit der Gestaltsfunktion $Y_Z(s_3)$ des Zählrohrspaltes zu falten, um auf $W(s_3)$ zu kommen.

Daher:

$$W(s_3) = W_{Ph}(s_3) * Y_Z(s_3)$$

$$\int W(s_3) ds_3 = b_z \int W_{Ph}(s_3) ds_3 \quad 4.14$$

$$\text{mit } b_z = \int Y_Z(s_3) ds_3$$

b_z ist die Breite des Zählrohrspaltes.

Aus Abb. 11 ergibt sich, daß $W(s_3)$ sehr gut durch eine Dreiecksfunktion dargestellt werden kann.

$$W_{Ph}(s_3) = c (-a|s_3| + 1) Y_{\substack{s_{\max} \\ -s_{\min}}}(s_3) \quad 4.15$$

$$\int W_{Ph}(s_3) ds_3 = c s_{\max} \quad 4.16$$

$s_{\max}$ läßt sich aus der Abb.10 entnehmen und c folgendermaßen aus der Normierung $W(0) = 1$.

$$W(0) = \int W_{\text{Ph}}(s_3) Y_Z(s_3) ds_3 = 2 \int_0^{b_z/2} W_{\text{Ph}}(s_3) ds_3 = 1$$

$$c = \frac{4}{a b_z^2 + 4 b_z} \quad 4.17$$

Gl. 4.17 eingesetzt in Gl. 4.16 ergibt:

$$\int W(s_3) ds_3 = \frac{4 s_{\max}^2}{4 s_{\max} - b_z} = 0,06821 \quad 4.18$$

da für unsere Apparatur $s_{\max} = 0,05673$ und $b_z = 0,03821$ ist.

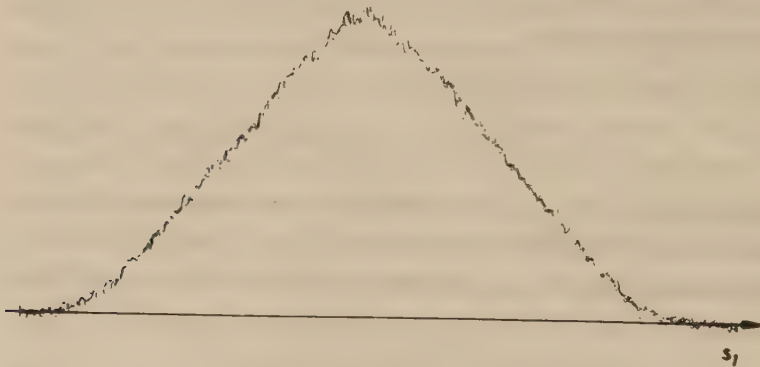


Abb.10: Profil des Primärstrahls in s_1 -Richtung für drei s_3 -Werte.

In Abb.12 ist das mit dem Zählrohr gemessene Profil bis $2\theta = 4,5^\circ$ in logarithmischer Auftragung dargestellt. Es zeigt sich ein sehr breiter Untergrund, dem das Profil überlagert ist. Eine Analyse dieses Untergrundes mit Ni-Absorbern ergibt, daß es keine CuK_α -Strahlung, sondern FeK -Strahlung ist. Es ist daher sinnvoll, diesen Untergrund abzutrennen. Er wird unterhalb $2\theta = 2^\circ$ mit 1300 Impulse/200 sec fortgesetzt (gestrichelte Linien in Abb.12).

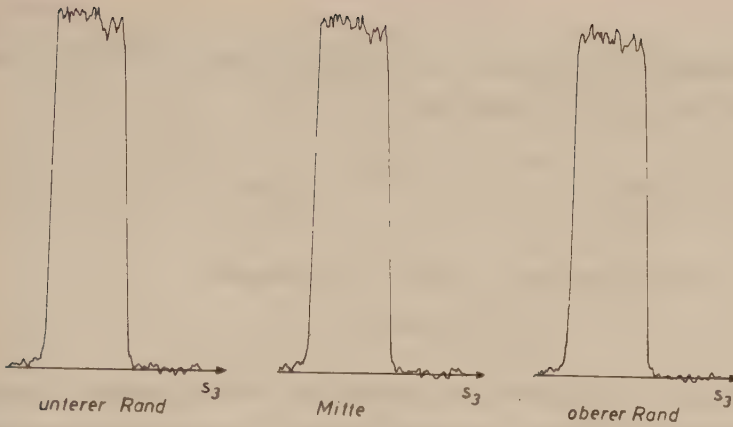


Abb. 11: Profil des Primärstrahls in $\vec{s}_3$ -Richtung längs drei Geraden auf dem Film.

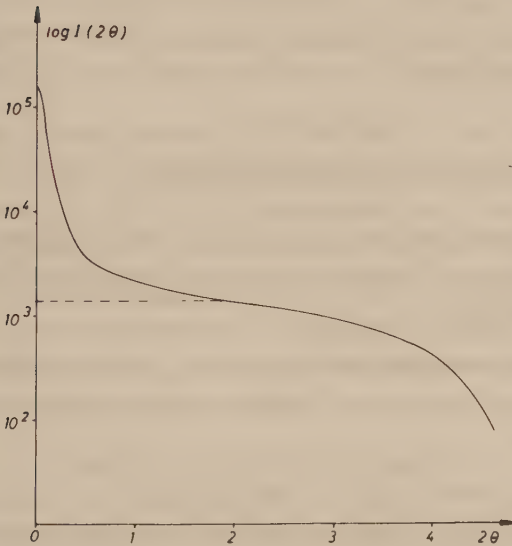


Abb. 12: Mit dem Zählrohr gemessenes Primärstrahlprofil mit Untergrund in logarithmischer Auftragung.

Der Absorptionsfaktor der sechs Ni-Filter zusammen beträgt $e^{-\mu_{\text{Ni}} t} = 2,513 \cdot 10^{-6}$.
Damit läßt sich $\int J_0(s_1) ds_1$ berechnen:

$$\int J_0(s_1) ds_1 = \Delta s \sum_{n=-N}^N J_0(s_n) e^{\mu_{\text{Ni}} t} = 7,154 \cdot 10^5 \quad 4.19$$

Mit Gl. 4.19 und 4.18 läßt sich I_p aus Gl. 4.13 bestimmen:

$$I_p = 4,88 \cdot 10^4$$

Dieser Wert stimmt recht gut mit dem Mittelwert der Tabelle 1 überein. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich infolge der ungenauen Abtrennung des Untergrundes nicht erzielen. Durch Variation des Untergrundes ließe sich zwar eine bessere Anpassung bewirken, doch war dies nicht unser Ziel.

Es hat sich bestätigt, daß das bisherige I_p richtig ist. Daher können wir annehmen, in dieser schwachen Untergrundstreuung bei kleinen Winkeln keine anderen Effekte als die Dichtefluktuations zu messen.

4.5. Vergleich der beiden Monochromatisierungsmöglichkeiten

Wegen der hohen Intensitätsausbeute und der optimalen Wellenlänge ist für unsere Zwecke eine Hochleistungsröhre mit Cu-Anode benutzt worden, deren Wellenlängenspektrum in Abb.13 dargestellt ist.

Die einfachste Möglichkeit der Monochromatisierung auf Cu K_α -Strahlung ist die Verwendung eines Nickel-Filter, das die Cu K_β -Strahlung um das 90-fache in Bezug zur K_α -Strahlung herabsetzt.

Bei Messungen mit dem Philips-Diffraktometer ist die Verwendung des Ni-Filter ohne Soller-Slits und damit die direkte Bestimmung der Primärstrahlintensität sehr schwierig.

Daher haben wir als zweite Möglichkeit einen Einkristall unter Reflexionsbedingung in den Gang des gestreuten Strahls eingebaut. Dadurch läßt sich eine ausgezeichnete Monochromatisierung erzielen, die Soller-Slits sind nicht mehr nötig, und man erreicht für das Durchstrahlverfahren eine gute Fokussierung, da der Einkristall gebogen ist. Die Intensitätsausbeute ist etwa so gut wie beim ersten Verfahren.

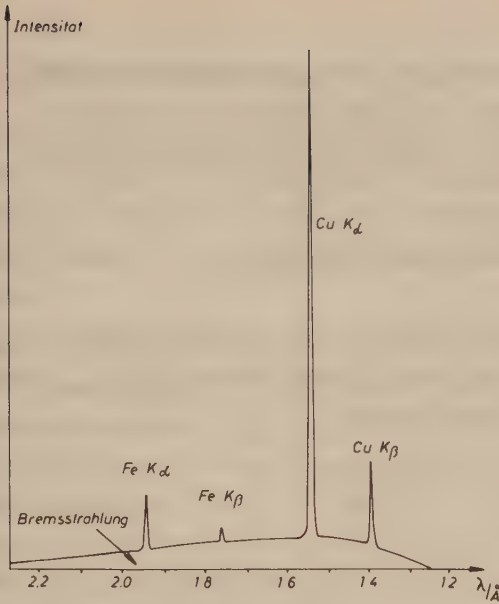


Abb.13: Wellenlängenverteilung einer Röntgenröhre mit Cu-Anode (10 KV, 4 mA).

Leider hat der Einkristall zwei Nachteile: Er muß erstens genau justiert werden und ist dann sehr empfindlich gegen geringste mechanische Einflüsse und zweitens entsteht die erwähnte FeK-Untergrundstreuung an der Halterung des Kristalls, die den Meßbereich zu kleinen Winkeln hin bis $2\theta = 4^\circ$ beschränkt. Wir haben mit beiden Möglichkeiten gearbeitet und es zeigten sich nach den entsprechenden Korrekturen keine Unterschiede in der Kleinwinkelstreuung. Aufgrund der zwei erwähnten Nachteile empfiehlt es sich, mit dem Nickel-Filter und Diskriminator zu arbeiten.

4.6. Einfluß der endlichen Spaltausdehnung

Durch die endlichen Blendenlänge und -breite wird die Intensitätskurve 'verschmiert', d.h. man mißt bei einem Streuwinkel 2θ auch noch die Intensität anderer Streuwinkel. Oft ist es daher nötig, die Intensität wieder zu entschmieren. Zuerst ist aber nachzuprüfen, wie groß dieser Effekt ist.

Wir gehen davon aus, daß in s_1 -Richtung der Schlitz sehr schmal ist, während er in s_3 -Richtung die endliche Breite Δs besitzt. Wenn $I(s)$ die Intensität eines punktförmigen Primärstrahls ist, so erhält man die verschmierte Intensität $I_{\text{obs}}(s_1)$ folgendermaßen:

$$I_{\text{obs}}(s_1) = \int I(\vec{s}_{13}) \frac{1}{\Delta s} Y(s_3) \delta(s_1 - s_1') ds_1' ds_3 \quad 4.20$$

Um das Integral zu berechnen, muß ein Ansatz für $I(\vec{s}_{13})$ gemacht werden. $I(\vec{s}_{13})$ ist für unsere Streukurven bei kleinem Winkel in erster Näherung durch I_{obs} selbst gegeben, wenn die Verschmierung nicht zu groß ist:

$$I(s_1) = I(0) + a s_1^2 \quad 4.21$$

Gl. 4.21 eingesetzt in 4.20 ergibt:

$$I_{\text{obs}}(s_1) = I(0) + \frac{a(\Delta s)^2}{12} + a s_1^2$$

Wir erhalten tatsächlich durch die Verschmierung einen zusätzlichen Term $\frac{a(\Delta s)^2}{12}$, der einen Beitrag zu $I_{\text{obs}}(0)$ liefert. Berechnet man jedoch Δs aus der Blendlänge und a z.B. aus der Streukurve von 44 %ig kristallinem Polyäthylen, so folgt:

$$\frac{a(\Delta s)^2}{12} = 2,4 \cdot 10^{-3} \quad 4.22$$

Dieser Term ist sehr klein gegenüber $I_{\text{obs}}(0) = 0,55$ und braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

5. Experimentelle Ergebnisse

Das Ziel der Arbeit ist es, die Dichtefluktuations von Polymeren zu bestimmen, um einen sinnvollen Ordnungsparameter insbesondere für den Glaszustand zu erhalten. Es sind daher Polymere mit unterschiedlicher innerer Struktur ausgewählt worden, um einen Einfluß der Struktur auf die Fluktuation nachweisen zu können.

Als Vertreter rein amorpher Substanzen sind ataktisches Polystyrol (PSt) und Polymethylmethacrylat (PMMA) der Fa. RÖHM & HAAS und als teilkristallines Material Polyäthylen (PÄ) mit fünf verschiedenen Kristallinitäten (43 %, 62 %, 68 %, 77 %, 85 %) herangezogen worden. Die PÄ-Proben werden nach ihrer Kristallinität benannt, z.B. PÄ 77. Das PÄ ist ein Produkt der Fa. BASF mit der Firmenbezeichnung Lupolen. Alle Proben sind 4 Tage entweder unterhalb des Glasumwandlungspunktes (bei den amorphen Polymeren) oder des Schmelzpunktes (bei den teilkristallinen Polymeren) getempert worden. Das PÄ 85 wurde durch Tempern des PÄ 77 bei 135°C und anschließendem langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur gewonnen. Der Kristallanteil ist durch die drei üblichen Verfahren (Dichte, Kalorimetrie, Röntgenstreuung) bestimmt worden, über deren nur wenig differierende Ergebnisse gemittelt wurde.

Ein weiterer interessanter Struktureffekt ist die Vernetzung, daher wurde auch mit Dicumylperoxyd (DCP) vernetzter Naturkautschuk (NK) untersucht. Die Proben sind innerhalb weniger Wochen gemessen worden, so daß sich keine Kristallite bilden konnten.^{*)} Es waren im Röntgendiagramm auch keine Kristallreflexe zu entdecken.

Um bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Zustände zu erreichen, ist die Temperatur variiert worden.

Eine gewisse Einschränkung in der Auswahl der Substanzen erfolgt dadurch, daß ein möglichst geringer Absorptionskoeffizient vorliegen muß, weil anderenfalls die Streuintensität bei praktikablen Probendicken zu gering wird.

^{*)} Wir danken Herrn Dr. L. Morbitzer, Fa. BAYER AG., Leverkusen, für die Herstellung der Proben.

So wurde auf chlor- und stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe verzichtet und nur das PMMA mit seinem geringen Sauerstoffanteil berücksichtigt. Außerdem sollte der Glasumwandlungspunkt nicht zu hoch liegen, da sonst größere Temperierungsprobleme entstehen. Bevor wir uns jedoch mit den Polymeren befassen, soll eine niedermolekulare Substanz, das Benzol, betrachtet werden.

5.1. Benzol

Benzol, das auch zur Normierung verwendet wurde und in hochgereinigter Form (p.A.) vorlag, eignet sich für unsere Zwecke aus zwei Gründen.

Einmal gibt es experimentell keine Probleme, da der Ausdehnungskoeffizient im Gegensatz zum Wasser beim Abkühlen und Kristallisieren sein Vorzeichen nicht ändert, so daß die Küvetten nicht beschädigt werden. Der Absorptionskoeffizient ist klein genug, um hohe Streuintensitäten zu erhalten. Zum zweiten sind die thermodynamischen Größen für den fluiden Zustand sehr genau bekannt. Nicht bekannt sind leider Schallgeschwindigkeitsmessungen im kristallinen Zustand, doch gilt das auch für andere niedermolekulare Flüssigkeiten.

In Abb. 14 ist die Dichtefluktuations des Benzols als Funktion der Temperatur dargestellt. Es lassen sich drei charakteristische Bereiche erkennen, die vom Zustand der Substanz abhängen. Die Funktion beginnt bei $T = 0$ mit einem endlichen Wert ($F(0) = 0,11$) und steigt bis 230 K linear an. Aufheiz- und Abkühlkurve decken sich.

Der zweite Bereich ist charakterisiert durch eine Änderung der Fluktuation um das vierfache sowie eine Hysterese und reicht etwa bis 290 K.

Im dritten Abschnitt ist die Hysterese verschwunden und man findet wieder einen allerdings stärkeren linearen Anstieg. Dieser Funktionsverlauf läßt sich folgendermaßen interpretieren.

Benzol besitzt einen Schmelzpunkt bei $5,5^{\circ}\text{C}$. Oberhalb dieser Temperatur sollte also für die Fluktuation die Beziehung 2.10 gelten. Ein daraus errechneter Kurvenverlauf ist mit eingezeichnet und zeigt eine gute Übereinstimmung. Wird die hochreine Flüssigkeit abgekühlt, so wird sie bis etwa -2°C unterkühlt.

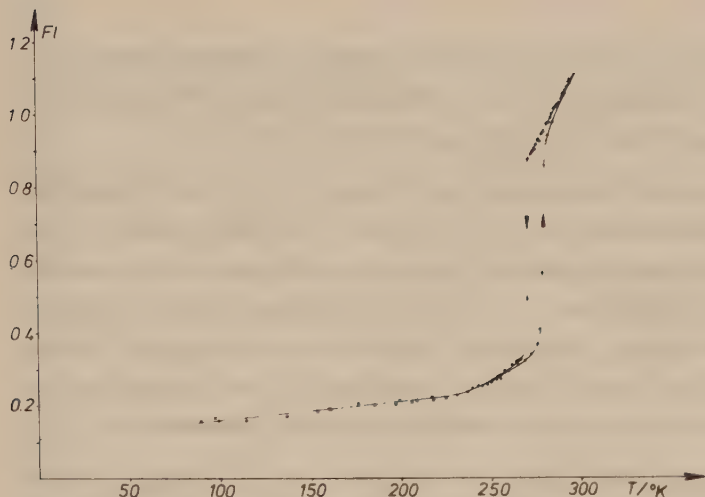


Abb. 14: Elektronendichtefluktuatation des Benzols als Funktion der Temperatur.

- Abkühlen
- Aufheizen

In der Dichtefluktuatation zeigt sich kein besonderer Effekt. Unterhalb von -2°C beginnt jedoch die Kristallisation, die Ordnung wird stark erhöht und die Fluktuatation fällt in einem kleinen Temperaturintervall auf fast ein Drittel ab. Bei 271 K beträgt sie noch 0,88 und bei 267 K bereits 0,325. Dann verläuft die Kurve zunächst nichtlinear. Der lineare Bereich bei tiefen Temperaturen ist auf die in T lineare Änderung der Besetzungszahlen der Phononen (siehe Gl. 2.43) zurückzuführen und der Restbetrag bei $T=0$ auf eventuelle Gitterstörungen. Untergrundeffekte, die bei der Auswertung der Meßergebnisse nicht vollständig beseitigt werden konnten, sind auch noch möglich. Der Rest bei $T=0$ macht nur 10 % der Streuung bei Zimmertemperatur aus, und ist daher mit einem verhältnismäßig hohen Fehler behaftet.

Aus dem linearen Anstieg bei tiefen Temperaturen läßt sich die Schallgeschwindigkeit der langwelligen longitudinalen Gitterwellen zu $v_1 = 2825 \text{ m/sec}$ ermitteln. Leider gibt es keine Vergleichsmöglichkeit mit anderen experimentellen Werten. Heißt man wieder auf, so wird ab 230 K der lineare Bereich verlassen. Es treten zusätzliche Schwingungszustände auf, die das Kristallgefüge störend beeinflussen, bevor der eigentliche Schmelzpunkt erreicht ist.

Wenn dieser Punkt bei 6°C überschritten wird, steigt die Fluktuation wieder in einem kleinen Temperaturintervall an und stößt bei 290 K auf die Flüssigkeitskurve, die annähernd linear fortgesetzt werden kann entsprechend Gl. 2.10.

Eine Messung zu höheren Temperaturen war aufgrund der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit nicht möglich, da dadurch die Küvetten beschädigt wurden. Dieser weitere Temperaturbereich ist für die Arbeit nicht so bedeutsam, da das Benzol nur als Modells substanz gedacht war, um den Einfluß des Ordnungszustandes auf die Dichtefluktuation nachzuweisen. Das ist durch den Nachweis des Sprunges der Funktion am Schmelzpunkt eindrucksvoll gelungen. Außerdem sind unsere Erwartungen, die aus den theoretischen Überlegungen in dem Kapitel 2 folgen, erfüllt worden.

Nachdem die Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuation im thermodynamischen Gleichgewicht geklärt ist, können wir zu den Polymeren übergehen, die sich unterhalb des Glasumwandlungspunktes im Nichtgleichgewicht befinden.

5.2. Polystyrol, Polymethylmethacrylat

Die Dichtefluktuation dieser beiden Polymere weist eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit auf, wie die Abb.15 und 16 zeigen. Von hohen Temperaturen, also aus der Schmelze her kommend, fällt die Kurve sehr rasch ab, weist am Einfrierpunkt (PSt: $T_G = 85^{\circ}\text{C}$; PMMA: $T_G = 102^{\circ}\text{C}$) einen deutlichen Knick auf und verläuft dann in einem Intervall von etwa 70° proportional zur absoluten Temperatur. Hier zeigt sich ein Unterschied zum Benzol, das beim Übergang flüssig - fest einen Sprung in der Fluktuation besitzt. Beim weiteren Abkühlen stellt sich wieder eine lineare Beziehung ein, die eine zwanglose Extrapolation zur Temperatur $T=0$ gestattet. Hierbei wird ein Wert für die Fluktuation erhalten, der wesentlich größer ist als beim Benzol. Für PMMA ergibt sich 0,624 und für PSt 0,518. Es fällt auf, daß die Steigung der Geraden beim PSt größer ist als beim PMMA.

Heizt man bis über die Glas temperatur hinaus auf und kühlt dann wieder auf Zimmertemperatur mit einer Rate von 1° pro Minute ab, so zeigt sich im Bereich um T_G eine schwache Hysterese.

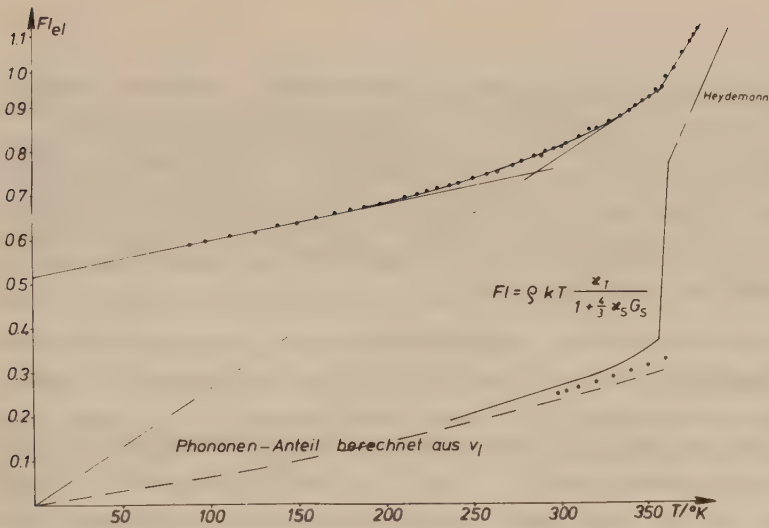


Abb. 15: Elektronendichtefluktuatun des Polystyrols als Funktion der Temperatur.

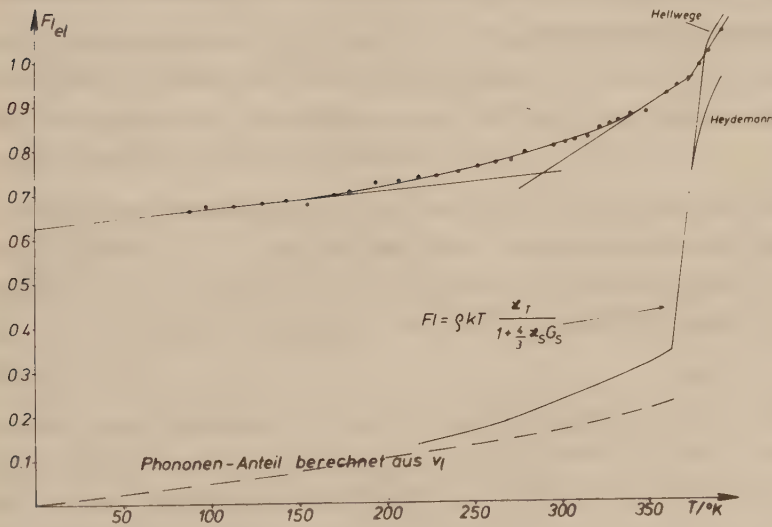


Abb. 16: Elektronendichtefluktuatun des Polymethylmethacrylats als Funktion der Temperatur.

Es ist anzunehmen, daß es sich dabei um einen Zeiteffekt (Relaxation) handelt, wie er z.B. auch bei der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten auftritt (HAWARD, 1973, S.56 ff.). Eine Ungenauigkeit der Temperaturmessung scheidet aus, da die Temperatur mit dem Polyäthylen-Reflex überprüft wurde (vgl.Kap.3). Da Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit etwa gleich groß sind, ist zur Auswertung eine mittlere Kurve benutzt worden.

5.3. Polyäthylen

Bereits die Messungen bei Zimmertemperaturen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Fluktuation von der Struktur. In Abb.17 ist die Fluktuation gegen den Kristallanteil u.a. bei 295 K aufgetragen. Aus den fünf Meßpunkten, entsprechend den fünf verschiedenen Kristallanteilen, ergibt sich eine lineare Funktion, die mit zunehmender Kristallinität abnimmt. Wird sie extrapoliert, so läßt sich die Fluktuation des rein amorphen Zustandes zu 0,75 und des rein kristallinen Zustandes zu 0,16 bestimmen. Die lineare Beziehung gilt auch bei tiefen Temperaturen, wie Abb. 17 für 200 K, 85 K und 0 K zeigt.

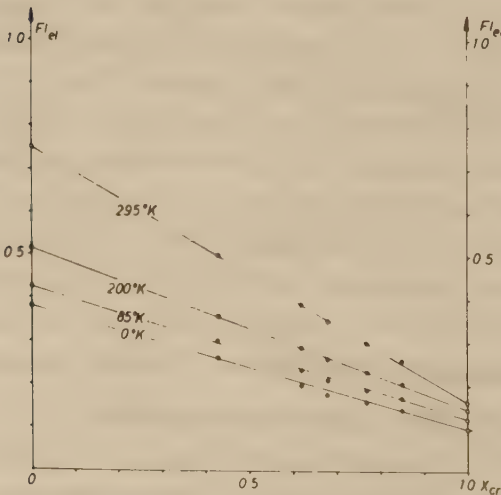


Abb.17: Elektronendichtefluktuation des Polyäthylens als Funktion des Kristallanteils bei vier Temperaturen.

Die Werte bei 0 K sind extrapoliert, da mit der Stickstoff-Kühlung nur 85 K erreicht werden. Bei der Auftragung ist vorausgesetzt worden, daß der Kristallanteil sich bei tiefen Temperaturen nicht ändert. Das ist für höhere Temperaturen sicherlich nicht richtig, da der Schmelzprozeß des niederkristallinen PÄ 43 bereits bei Zimmertemperatur einsetzt, wie DSC-Messungen an der gleichen Substanz zeigen (siehe Abb.18). Auch das PÄ 68 beginnt recht früh zu schmelzen (ca. 80°C). In beiden Fällen handelt es sich um verzweigtes Polyäthylen. Die drei übrigen Substanzen bestehen aus linearem Polyäthylen und schmelzen erst ab etwa 90°C . Der Schmelzbeginn steigt an mit wachsendem Kristallanteil. Da die Kristallinität bei Temperaturen oberhalb 295 K sich ändert, wurde auf höhere Temperaturen in Abb.17 verzichtet.

Die Werte dieser Darstellung sind aus Abb.19 abgelesen worden. Sie stellt die Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuations für die fünf Kristallanteile dar. Zusätzlich sind die aus Abb.17 extrapolierten Werte des rein amorphen und rein kristallinen Zustandes eingetragen.

An den gemessenen Kurven kann man drei Bereiche erkennen. Bei tiefen Temperaturen findet sich wieder ein linearer Verlauf, dessen Anstieg mit abnehmendem Kristallanteil größer wird. Extrapoliert man zu $T = 0$, so findet man einen endlichen Wert, der schon in der Abb.17 verwendet wurde.

Der erste lineare Bereich geht bei einer Temperatur T_1 über in einen zweiten, der zu T proportional ist. T_1 liegt bei etwa 207 K. Interessanterweise zeigt die extrapolierte Kurve des PÄ 100 diesen Knick bis 295 K nicht, dafür aber sehr deutlich die des PÄ 0, so daß man annehmen kann, daß die amorphen Bereiche dafür verantwortlich sein müssen.

Oberhalb einer Temperatur T_2 steigen die Kurven noch stärker an. T_2 wächst von 276 K für PÄ 43 auf 315 K für PÄ 85. Die Kalorimeterkurven in Abb.18 zeigen, daß bei diesen Temperaturen das Schmelzen der Kristallite noch nicht beginnt.

Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigen die beiden verzweigten Polyäthylene eine Hysterese, und zwar das PÄ 43 stärker als das PÄ 68. Die Abkühlkurve des PÄ 68 ist wegen größerer Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, da sie sich mit der Kurve des PÄ 62 teilweise deckt. Dieser Effekt tritt bei den anderen Polyäthylenen auch auf, wenn man zu höheren Temperaturen übergeht.

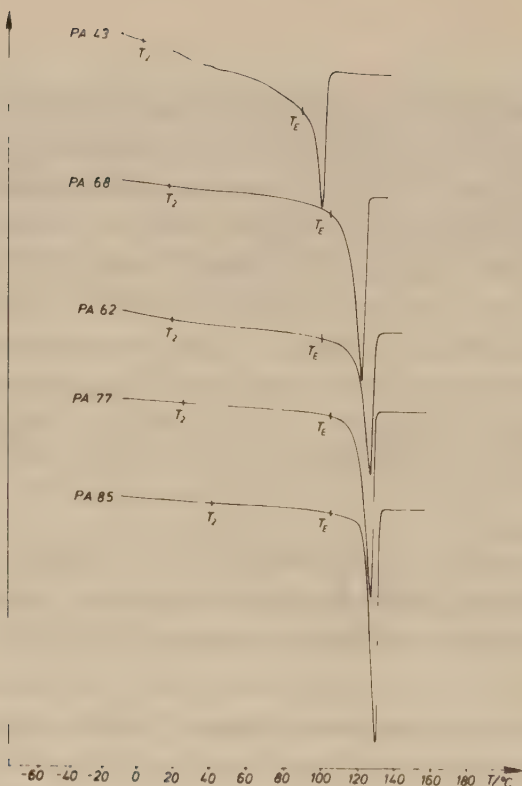


Abb. 18: DTA-Schmelzkurven des Polyäthylens für fünf Kristallanteile.

Es liegt die Vermutung nahe, daß er mit dem Schmelzbeginn zusammenhängt. Kühlt man aus der Schmelze ab, so hat man im allgemeinen bei derselben Temperatur einen anderen Kristallanteil als beim Aufheizen. Um nachzuweisen, daß beim PÄ 43 und PÄ 68 die erreichte Endtemperatur T_E im Schmelzbereich liegt, ist T_E in Abb. 18 mit eingezeichnet worden. Man erkennt auch, daß T_E bei den anderen drei Polyäthylenen erst mit dem Schmelzbeginn zusammenfällt.

Die Abkühlgeschwindigkeit wurde nicht variiert, da die Hysterese für diese Arbeit nicht so bedeutend ist. Aber immerhin zeigt sie, wie empfindlich die Fluktuation auf Änderungen des Ordnungszustandes reagiert.

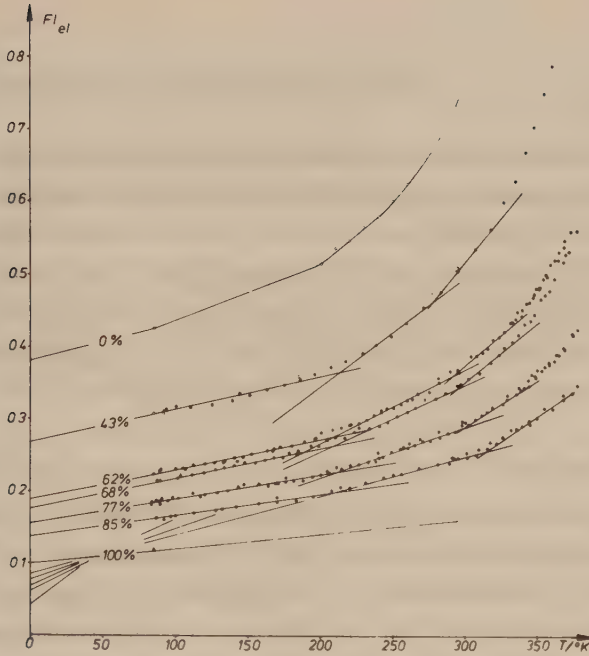


Abb. 19: Elektronendichtefluktuatıon des Polyäthylens als Funktion der Temperatur für fünf Kristallanteile.

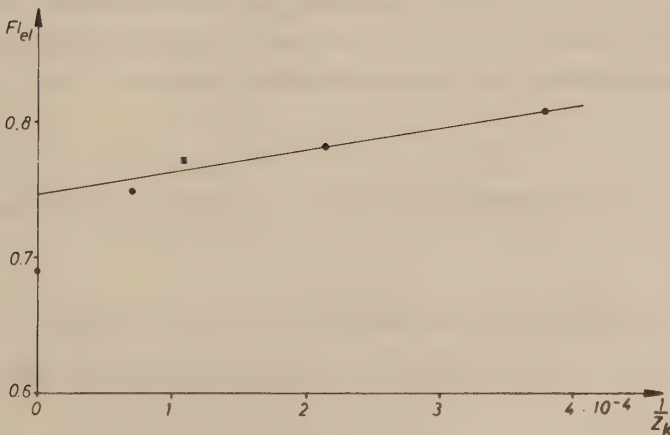


Abb. 20: Elektronendichtefluktuatıon des Naturkautschuks als Funktion der Vernetzungsdichte.

5.4. Naturkautschuk

Eine weitere Variation der Feinstruktur wird durch chemische Vernetzung der Polymerketten bewirkt. Daher ist auch die Dichtefluktuationsfunktion des Naturkautschuks als Funktion des Vernetzungsgrades bestimmt worden. Zum Vernetzen wurde Dicumylperoxyd (DCP) verwendet, das 100%ig umgesetzt wird. Aus der Einwage des DCP läßt sich die mittlere Zahl der Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten bestimmen. Daraus errechnet sich die Zahl der Elektronen Z_k zwischen zwei Vernetzungen, deren reziproker Wert ein Maß für die Vernetzungsdichte ist.

In Abb. 20 ist die Dichtefluktuationsfunktion als Funktion von $1/Z_k$, also der Vernetzungsdichte, aufgetragen. Es zeigt sich tatsächlich eine deutliche Abhängigkeit, die durch eine Gerade angenähert werden kann. Der Wert des unvernetzten Naturkautschuks weicht davon ab, doch das kann ein Meßeffect sein, da dieser Kautschuk sehr klebrig und deformierbar ist und z.B. die Absorption nur sehr ungenau gemessen werden kann. Eine Interpretation der Ergebnisse wird in Kapitel 6.4. gegeben.

6. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Vor einer modellunabhängigen Diskussion soll den gemessenen Fluktuationswerten eine anschauliche Interpretation mit Hilfe von zwei einfachen Modellen gegeben werden.

Die Fluktuation einer gestörten Struktur kann einmal durch eine Schwankung der Elementarzellendimensionen, zum anderen durch Leerstellen in einem 'Gitter' erzeugt werden. Im ersten Fall erhält man:

$$Fl = N \frac{\langle v_0^2 \rangle - \langle v_0 \rangle^2}{\langle v_0 \rangle^2} = N \frac{\langle \Delta v_0^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \quad 6.1$$

wobei $\langle \Delta v_0^2 \rangle / \langle v_0 \rangle^2$ das relative Schwankungsquadrat des Volumens ist, das von N Teilchen eingenommen wird. Bezieht man die Elementarzelle z.B. auf eine Monomereinheit, so gibt für $N = 1$ die Fluktuation $Fl_M = Z Fl$ das Schwankungsquadrat wieder

$$Fl_M = \frac{\langle \Delta v_0^2 \rangle}{\langle v_0 \rangle^2} \quad 6.2$$

In Tabelle 2 sind Werte für $\sqrt{Fl_M}$ angegeben, die ein Maß für die relative Schwankung der Gitterdimensionen sind.

Das zweite Modell geht von einer statistischen Verteilung von Leerstellen mit einem mittleren Elektronendefizit Z_L pro Leerstelle in einem perfekten Gitter mit der Dichte ρ_m aus. Dann ist die Dichtefluktuation von den Leerstellen allein bestimmt:

$$Fl = \left[\frac{\rho_m}{\rho} - 1 \right] Z_L Fl_L \quad 6.3$$

Für eine vollkommen statistische Verteilung der Leerstellen gilt:

$$Fl_L = 1 \quad 6.4$$

so daß Z_L bestimmbar wird. ρ ist die Gesamtdichte und damit kleiner als ρ_m .

Daraus läßt sich das Leerstellenvolumen pro Monomereinheit v_L / v_M ermitteln:

$$\frac{v_L}{v_M} = \frac{Z_L}{Z_M} \quad 6.5$$

wenn Z_M die Zahl der Elektronen pro Monomereinheit ist.

Außerdem erhält man die relative Zahl der Leerstellen n_L / n_M :

$$\frac{n_L}{n_M} = \left[\frac{\rho_m}{\rho} - 1 \right] \frac{v_M}{v_L} \quad 6.6$$

Für ρ_m wird die kristalline Dichte eingesetzt, die dann erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Strukturdaten für zwei Modelle.

	F_{LM}	$\sqrt{\frac{\langle \Delta v_0^2 \rangle}{\langle v_0 \rangle^2}}$	Z_L	$\frac{v_L}{v_M}$	$\frac{n_M}{n_L}$	$\frac{n_M}{n_L}$ (KANIG)
PMMA	0,015	0,12	19,3	0,36	8,5	3,8
PSt	0,015	0,12	10,0	0,18	2,2	4,2
PÄ 0	0,094	0,31	5,3	0,65	4,6	-
NK	0,020	0,14	5,6	0,70	4,9	4,2

Zum Vergleich dienen Werte von KANIG (1969) (s. Tab.2), die nach einem abgewandelten Modell einer mit Leerstellen gesättigten Flüssigkeit von HIRAI und EYRING (1958) bei T_G berechnet worden sind. Sie stimmen in der Größenordnung gut überein.

Die vorliegenden Werte bestätigen damit ebenfalls die Vermutung von FRENKEL (1957), daß die Leerstellen nicht viel größer sind als kleine Atome.

Die Bestimmung der Dichtefluktuatation gestattet aber auch modellunabhängige Aussagen, die im folgenden diskutiert werden.

6.1. Schallgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen

Aus Gl. 2.43 in Kap. 2 folgt, daß die thermisch bedingte Dichtefluktuatation in festen Stoffen proportional zur absoluten Temperatur ist. Die Temperaturabhängigkeit der vorliegenden Meßergebnisse bestätigt für tiefe Temperaturen, d.h. bis etwa 200 K, diese Linearität.

Der Anstieg ist bestimmt durch $1/v_1^2$, daraus läßt sich v_1 , die Schallgeschwindigkeit der langwelligen, longitudinalen Gitterschwingungen ermitteln. Die Ergebnisse für die beiden amorphen Substanzen und das Benzol, für das es keine Vergleichsmessungen gibt, sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit Literaturwerten (SALINGER, 1972), die aus der Energieverschiebung der Brillouin-Streuung bestimmt worden sind. Es ist damit möglich, aus der Röntgenstreuung über die Schallgeschwindigkeit mechanische Größen zu berechnen.

Theoretisch ist dieser Sachverhalt einleuchtend. Die Phononen und die makroskopischen elastischen Eigenschaften sind durch die interatomaren Wechselwirkungen bestimmt. Streuprozesse der Photonen am Phonon bewirken eine Änderung der Streuintensität, die über die Phononen mit den elastischen Eigenschaften zusammenhängt.

Die Werte für die Schallgeschwindigkeit des Polyäthylens als Funktion des Kristallanteils x_{cr} sind in Abb.21 aufgetragen. Die Daten für $x_{cr} = 1,0$ bzw. $x_{cr} = 0,0$ sind aus den extrapolierten Temperaturkurven in Abb.19 entnommen. Die Fehlerbreite ist mit eingezeichnet worden, um die Systematik besser zu erkennen. Es zeigt sich eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit bei wachsendem Kristallanteil. Sie wird besonders groß ab 70%.

Tabelle 3: Schallgeschwindigkeiten langwelliger longitudinaler Phononen bei tiefen Temperaturen.

	v_1 / cm/sec (aus Fl - T)	v_1 / cm/sec (aus Brillouin-Str.)
Benzol	2825	-
PMMA	3200	3110
PSt	2310	2870

Die Änderung des Anstiegs könnte auch durch die beiden verzweigten Polyäthylene vorgetauscht werden. Bleiben sie unberücksichtigt, so ergibt sich ein recht konstanter Anstieg. Er ist zu erwarten, wenn sich die elastischen Konstanten der beiden Phasen einfach addieren. Die Verzweigung könnte eine Änderung der elastischen Eigenschaften und damit einen kleineren Anstieg der Schallgeschwindigkeit mit der Kristallinität zur Folge haben.

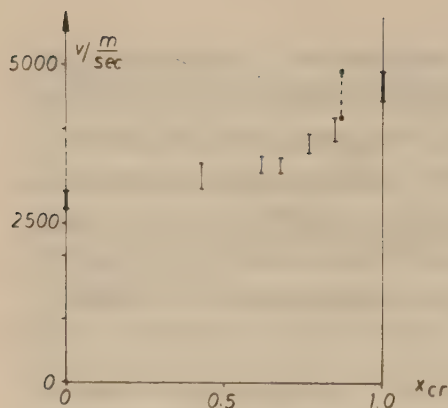


Abb. 21: Schallgeschwindigkeit des Polyäthylens bei tiefen Temperaturen als Funktion des Kristallanteils.

Das sind jedoch nur Vermutungen, denn es ist eine bisher unbeantwortete Frage, wie sich die mechanischen Eigenschaften eines Mehrkomponentensystems aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzen. Hinzu kommt noch der Einfluß der Überstruktur (Langperiode, Sphärolith-Struktur), der bei der Diskussion der mechanischen Eigenschaften nicht vernachlässigt werden darf. Wir müssen daher die Klärung dieses Problems weiteren Untersuchungen überlassen.

In Abb. 21 sind zwei Werte von WATERMANN (1960) eingezeichnet. Er hat mit einer Ultraschallapparatur bei einer Frequenz von $5 \cdot 10^6$ Hz an einem Polyäthylen mit der Dichte 0,980 entsprechend einem Kristallanteil von 87%, die Schallgeschwindigkeit bis -88°C gemessen. Von dort ist auf 0 K extrapoliert worden. Die Extrapolation ist jedoch nicht ganz eindeutig, da ab -60°C die Kurve abflacht. Eine Fortsetzung dieser Kurve ergibt den eingezeichneten unteren Wert von 4150 m/sec. Extrapoliert man aus einem Bereich von 100°C bis 50°C , so erhält man 4900 m/sec. Der erste Wert, der sehr gut mit den eigenen Messungen übereinstimmt, ist wahrscheinlicher, denn dieses Abflachen wird allgemein beobachtet, wenn noch Umwandlungspunkte vorliegen (siehe z.B. DIETZ und WIGGINS, 1971). Und beim Polyäthylen liegt gerade bei -60°C der sogenannte β -Peak, den WATERMANN auch bei seinen Messungen findet.

Die Experimente haben insgesamt bestätigt, daß die thermisch bedingte Dichtefluktuation bei tiefen Temperaturen proportional zur absoluten Temperatur ist und der Anstieg durch die Schallgeschwindigkeit der langwelligen longitudinalen Phononen bestimmt ist. Die Rechnungen in Kap. 2 im Rahmen der harmonischen Näherung sind daher auch für amorphe Substanzen gültig.

6.2. Bestimmung von T_G und der Kompressibilität oberhalb von T_G

Wie bereits erwähnt, zeigen die Fluktuationskurven der beiden amorphen Polymere bei der Glasumwandlungstemperatur T_G einen deutlichen Knick. Die Einschränkung des Bewegungsmechanismus (Platzwechsel für ganze Moleküle sind nicht mehr möglich) führt also zu einer geringeren Abnahme der Fluktuation. WENDORFF und FISCHER (1973) haben versucht, diesen Effekt durch zusätzliche innere Parameter zu berücksichtigen und erhalten folgende Beziehung:

$$Fl(T) = \rho K T \alpha_T(T_G) \quad 6.7$$

für $T < T_G$.

Sie ist der Gl. 2.10 für fluide Systeme im Gleichgewicht sehr ähnlich, nur ist die isotherme Kompressibilität nicht temperaturabhängig, sondern konstant ($\alpha_T = \alpha_T(T_G)$) angenommen. Die Proportionalität zu T und damit die Gültigkeit der Gl. 6.7 wird von uns in einem Temperaturbereich von etwa 50° unterhalb T_G gefunden (siehe Abb. 15 und 16). Die Gl. 2.10 gibt oberhalb T_G die Meßkurve gut wieder, so daß T_G als Schnittpunkt von zwei Geraden definiert werden kann. Außerdem läßt sich aus dem Kurvenverlauf oberhalb T_G die isotherme Kompressibilität ermitteln. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten von HELLWEGE, KNAPPE und LEHMANN (1962), die α_T von PMMA untersucht haben. Es liegen allerdings auch Daten von HEYDEMANN und GUICKING (1963) vor, die oberhalb T_G um etwa 15 % niedriger sind. Auch beim Polystyrol ist die Diskrepanz zwischen den Daten von HEYDEMANN und unseren Ergebnissen vorhanden, leider liegen hier keine Untersuchungen von anderen Autoren vor. Die aus unseren Daten berechneten Werte für α_T befinden sich also im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte.

Neben T_G ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuations eine weitere Umwandlungstemperatur T_1 , die als Schnittpunkt der Geraden, die zu T proportional ist, mit der Geraden, die zu $T = 0$ extrapoliert, definiert werden kann. Dieser Punkt liegt bei 288 K bzw. 286 K für PMMA bzw. PSt. Aus dem größeren Winkel zwischen den Geraden könnte man schließen, daß die Umwandlung beim PMMA mit einem größeren Struktureffekt verbunden ist als beim PSt. Durch T_1 ist natürlich nur ein Temperaturbereich angegeben.

In der Literatur werden eine Reihe von sekundären Umwandlungen dieser beiden Substanzen unterhalb T_G diskutiert. Sie sind mit mechanisch dynamischen und dielektrischen Verlustmessungen und Volumenmessungen untersucht worden. Ihre Temperatur und der zugrunde liegende Bewegungsmechanismus ist jedoch nicht vollständig geklärt (HAWARD, 1973, S. 206 f; JENKINS, 1972). Für Polystyrol und Polymethylmethacrylat wird ein β -Relaxationsprozeß gefunden, der bei einer Frequenz von 1 Hz bei 300 K bzw. 283 K liegt. Dieser β -Prozeß könnte für den stärkeren Anstieg der Fluktuation verantwortlich sein. Er wird teilweise auf Rotationen der Seitengruppen oder mehrerer Monomereinheiten in der Kette zurückgeführt. Derartige lokale Bewegungen sollten jedoch keinen Einfluß auf die Dichtefluktuations haben. Sie wird nur durch kooperative Bewegungen oder durch Leerstellenbildung geändert.

6.3. Bestimmung der strukturbedingten Fluktuation unterhalb von T_G

Die räumlich gemittelte Dichtefluktuations, die aus den Streuexperimenten ermittelt werden kann, hängt neben den thermischen Bewegungen auch von der Ordnung der Struktur ab. Wenn man daher die experimentellen Kurven (s. Abb. 15 und 16) zu $T = 0$ K extrapoliert, so ist der thermische Anteil eliminiert und man erhält die nur noch strukturbedingte Fluktuation Fl_s

$$Fl(0) = Fl_s(0) \quad 6.8$$

Es entsteht jetzt die Frage, ob Fl_s temperaturabhängig ist. Wenn mit der Temperatur Strukturänderungen wie z.B. Phasenübergänge stattfinden, ist sie sicherlich zu bejahen. Doch wie verhält sich Fl_s innerhalb einer Phase? Um diese Frage beantworten zu können, muß die durch thermisch angeregte Schwingungen bedingte Fluktuation abgezogen werden.

Das ist der verschobene Anteil, der durch Gl. 2.43 berechnet worden ist. Dabei sind Werte für die Schallgeschwindigkeit von SALINGER (1972), die teilweise zu hohen Temperaturen extrapoliert wurden, zugrunde gelegt worden. Ab Zimmertemperatur sind auch Ergebnisse von LAMBERSON, ASAY und GUENTHER (1969, 1972), sowie von FRIEDMAN, RITGER und ANDREWS (1968) verwendet worden, die nur beim Polystyrol geringe Abweichungen zeigen. Der verschobene Anteil unterhalb T_G ist in die beiden Abb. 15 und 16 mit eingezeichnet worden, die Differenz zur Gesamtfuktuation ist $Fl_s(T)$

$$Fl_s(T) = Fl(T) - \frac{kT}{mv_1^2} \quad 6.9$$

In Tabelle 4 ist $Fl_s(0K)$ und $Fl_s(350K)$ angegeben. $Fl_s(T)$ hängt offensichtlich nur wenig von der Temperatur ab. Die zwei Werte beim Polystyrol sind durch die beiden unterschiedlichen Literaturwerte bedingt. Es ist jedoch fraglich, ob $Fl_s(T)$ bereits sinnvoll definiert worden ist, denn $Fl_s(T)$ für ein Kristall ist temperaturabhängig. Um das zu vermeiden, sollte der verschobene Anteil noch mit $c_P/c_V = \alpha_T/\alpha_S$ multipliziert und dann erst von der Gesamtfuktuation abgezogen werden (s. Gl. 2.46).

$$Fl_s'(T) = Fl(T) - \rho kT \frac{\alpha_T}{1 + \frac{4}{3} \alpha_S G_S} \quad 6.10$$

Zur Berechnung sind Literaturwerte verwendet worden, wobei sich der Schermodul $G = \rho_m v_t^2$ aus der transversalen Schallgeschwindigkeit v_t ergibt (LAMBERSON, ASAY und GUENTHER, 1969, 1972; HEYDEMANN und GUICKING, 1963; HELLWEGE, KNAPPE und LEHMANN, 1962). Durch den Korrekturfaktor steigt die Kurve mit der Temperatur etwas stärker bis T_G an. Der Sprung bei T_G wird einmal durch $G = 0$ für $T > T_G$ und zum anderen durch den Sprung von α_T bei T_G hervorgerufen. Oberhalb von T_G hat sie dann den bereits besprochenen Verlauf.

Durch erneute Differenzbildung erhält man $Fl_s'(T)$. Ein Beispiel ist in Tabelle 4 bei 350 K mit aufgeführt und es zeigt sich, daß es sehr gut mit $Fl_s(0)$ übereinstimmt.

Tabelle 4: Temperaturabhängigkeit der strukturbedingten Fluktuation.

	$Fl_s(0K)$	$Fl_s(350K)$	$Fl_s^I(350K)$
PSt	0,52	0,62	0,56
PMMA	0,62	0,7	0,59

Durch diese Abtrennung ist es also möglich, einen für den Glaszustand temperatur-unabhängigen Strukturparameter zu finden, der den Ordnungszustand charakterisiert. Der stärker werdende Anstieg der Fluktuationskurve bei T_1 (β -Umwandlung) sollte daher auf zusätzliche Bewegungsmechanismen und nicht auf eine Strukturänderung zurückzuführen sein.

6.4. Zweikomponentensysteme

Die Messungen an Polyäthylen und an Naturkautschuk sollen mithelfen, die in Kap. 2 aufgeworfene Frage zu beantworten, wie sich die Gesamtfluktuation eines Zweikomponentensystems aus den Fluktuationen der beiden Komponenten zusammensetzt.

Beim Polyäthylen scheint diese Frage entschieden. Mit Gl. 2.55, wobei c_1 der Kristallanteil und Fl_1 bzw. Fl_2 die Fluktuation im Kristall bzw. im Amorphen mit $Fl_1 \cdot Fl_2$ ist, lassen sich die Meßergebnisse in Abb. 17 sehr gut beschreiben. Wenn nicht irgendwelche zufälligen Kompensationseffekte auftreten, kann man aus dieser guten Übereinstimmung bei unterschiedlicher Temperatur schließen, daß die Voraussetzungen, die zu Gl. 2.48 geführt haben, richtig sind. Weiterhin muß man annehmen, daß Fl_1 und Fl_2 nicht mehr vom Kristallanteil abhängen. Daher darf zu $x_{cr} = 1,0$ bzw. $x_{cr} = 0,0$ linear extrapoliert werden.

Für $T = 295 K$ ergibt sich:

$$Fl(x_{cr} = 1,0) = Fl_2 = 0,165$$

$$Fl(x_{cr} = 0,0) = Fl_1 = 0,746$$

Es spielt offenbar hierbei keine Rolle, ob Verzweigungen vorliegen oder nicht.

Der Unterschied bei Zimmertemperatur ($Fl_2/Fl_1 = 4,5$) wird bei tieferen Temperaturen etwas geringer. Bei $T = 0$ K gilt nur noch $Fl_1/Fl_2 = 3,8$. Daraus läßt sich jedoch keine Aussage über Strukturänderungen folgern, da der thermische Anteil multipliziert mit α_T/α_S noch nicht abgezogen wurde. Er selbst läßt sich zwar aus dem Anstieg der amorphen Kurve bestimmen, doch für die rein amorphe Struktur ist das LANDAU-PLACZEK-Verhältnis nicht bekannt, so daß $Fl_{s,am}'(T)$ nicht bestimmt werden kann. Daher läßt sich das T_G des amorphen Polyäthylens so nicht ermitteln. Es besteht jedoch eine Möglichkeit, auf andere Weise T_G zu erhalten.

Für die Gesamtfuktuation unterhalb T_G sollte, wenn Gl. 2.55 anwendbar ist, nach Gl. 6.7 und 2.46 gelten:

$$Fl_{ges}(T) = x_{cr} \left[Fl_{cr}(0) + \rho k T \frac{\alpha_T}{1 + \frac{4}{3} \alpha_S G_S} \right] + (1 - x_{cr}) \rho k T \alpha_T(T_G) \quad 6.11$$

ρ , α und G sind nahezu temperaturunabhängig, so daß $Fl_{ges}(T)$ proportional zu einem konstanten Untergrund $x_{cr} Fl_{cr}(0)$ und zur absoluten Temperatur T ist:

$$Fl_{ges}(T) = x_{cr} Fl_{cr}(0) + \left[\frac{\rho k \alpha_T}{1 + \frac{4}{3} \alpha_S G_S} x_{cr} + \rho k \alpha_T(T_G) (1 - x_{cr}) \right] T \quad 6.12$$

Es sind daher in Abb.19 Geraden eingezeichnet, die durch $x_{cr} Fl_{cr}(0)$ bei $T=0$ und durch die Fluktuationskurven laufen. Sie bilden den zweiten Bereich, der bei einer Temperatur T_1 beginnt und bei T_2 aufhört. Diese Konstruktion hat bei den amorphen Substanzen PSt und PMMA den Glasumwandlungspunkt geliefert, daher sollte T_2 das gesuchte T_G des amorphen Polyäthylens sein. In Abb.22 sind die beiden Umwandlungstemperaturen T_1 und T_2 gegen den Kristallanteil aufgetragen. T_1 variiert innerhalb der Meßgenauigkeit nicht mit x_{cr} , während T_2 eine deutliche Zunahme mit x_{cr} zeigt. Nach BOYER (1973) existieren im partiellkristallinen Polyäthylen zwei Glasumwandlungspunkte, die er mit $T_G(1)$ und $T_G(u)$ bezeichnet. Ihre Abhängigkeit von x_{cr} ist in Abb.22 mit eingezeichnet worden.

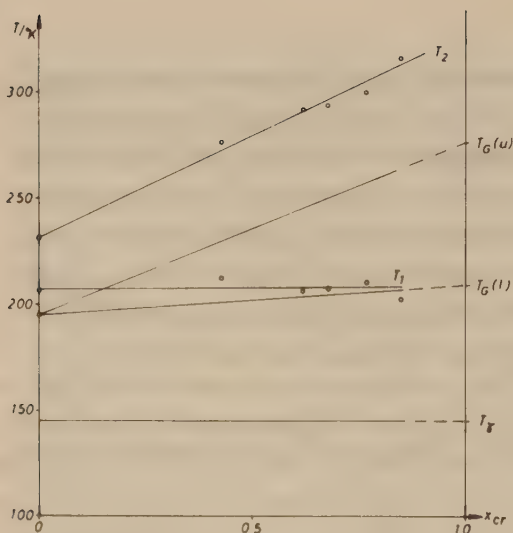


Abb. 22: Umwandlungstemperaturen des Polyäthylens als Funktion des Kristallanteils.

Der untere Punkt $T_G(l)$ stimmt gut mit T_1 überein. Er wird von BOYER auf die Bewegung von Molekülen im Amorphen zurückgeführt, da das Maximum bei mechanischen Verlustmessungen mit größer werdendem amorphen Anteil anwächst. Dieses Verhalten wird durch die Fluktuationsmessung bestätigt, denn der Knick bei T_1 nimmt mit größerem x_{cr} ab und ist bei rein kristallinem Polyäthylen verschwunden. Außerdem nimmt BOYER an, daß es sich um Moleküle handelt, die nicht im Kristall verankert sind, weil $T_G(l)$ im Gegensatz zu $T_G(u)$ nicht von x_{cr} abhängt. T_2 liegt etwa 40 K höher als $T_G(u)$, doch zeigt es eine ähnliche Abhängigkeit von x_{cr} wie $T_G(u)$. Zweifellos ist bei der Bestimmung von T_2 eine gewisse Willkür vorhanden, da die Meßkurven relativ flach verlaufen. Eine geringe Änderung der Steigung bewirkt eine große Verschiebung der Schnittpunkte.

Daß T_2 tatsächlich T_G ist, liegt einerseits in der Bestimmung begründet, andererseits beweist seine Abhängigkeit von x_{cr} , daß es nicht wie z. B. beim Benzol auf Anharmonizitäten in den Kristallen zurückzuführen ist, die eine Abweichung von der Linearität bewirken können, sondern daß seine Ursache wie bei T_1 im Amorphen begründet sein muß.

BOYER führt $T_G(u)$ auf Kettenfaltungen oder Tie-Moleküle zurück, die bei kleineren x_{cr} bereits bei einer tieferen Temperatur beweglich werden, da sie nicht so stark mit den Kristalliten verspannt sind. Höher kristallines Polyäthylen hat schmalere amorphe Schichten zwischen den lamellaren Kristallen, so daß die Moleküle im Kristall stärker verankert sind. Daher liegt T_G höher. Diese Erklärung stimmt mit den vorliegenden Meßergebnissen überein. Es folgt daraus, daß $T_G(l)$ und $T_G(u)$ für rein amorphes Polyäthylen übereinstimmen sollten.

Der mit T_V bezeichnete Umwandlungspunkt bei 145 K wird auf Platzwechselbewegungen von Butadien-Verunreinigungen zurückgeführt (LOVELL und McCURUM, 1971). Derartige lokale und nicht kooperative Effekte haben auf die Dichtefluktuation keinen Einfluß. Daher befindet sich in den Meßkurven auch kein Knick bei dieser Temperatur.

Es hat sich also beim Polyäthylen gezeigt, daß es berechtigt ist, die Gesamtfluktuation als Summe der beiden Komponenten aufzufassen. Damit ist Gl. 2.55 anwendbar. Durch die Bestimmung der einzelnen Komponenten wird es möglich, z.B. Aussagen über Umwandlungspunkte im amorphen Polyäthylen zu machen.

Die gute lineare Beziehung in Abb. 20 läßt es sinnvoll erscheinen, beim Naturkautschuk von einem ähnlichen Ansatz auszugehen, der sich folgendermaßen formulieren läßt. Die Gesamtfluktuation Fl_{ges} setzt sich aus der Fluktuation Fl_K der Naturkautschukmatrix und der Fluktuation Fl_V der Vernetzungspunkte zusammen. Wenn Z_K die mittlere Zahl der Elektronen in der Kautschukkette pro Vernetzungspunkt und Z_V der Elektronenüberschuß pro Vernetzungspunkt ist, so gilt nach Gl. 2.55:

$$Fl_{ges} = \frac{Z_K}{Z_K + Z_V} Fl_K + \frac{Z_V}{Z_K + Z_V} Fl_V \quad 6.13$$

Z_V kann prinzipiell auch ein Defizit sein, doch es ist anzunehmen, daß am Vernetzungspunkt eine erhöhte Elektronendichte vorliegt. Da Z_K viel größer ist als Z_V , läßt sich der Quotient $1 / (Z_K + Z_V)$ entwickeln. Unter Vernachlässigung höherer Terme erhält man:

$$Fl_{ges} = Fl_K + \frac{1}{Z_K} (Z_V Fl_V - Z_V Fl_K) \quad 6.14$$

Die Linearität in Abb.20 zeigt, daß Fl_K und die Differenz $(Fl_V - Fl_K)$ nicht vom Vernetzungsgrad abhängen. Da Z_V per definitionem konstant ist, muß das gleiche auch für Fl_V gelten.

Berücksichtigt man, daß die Vernetzungsdichte sehr gering ist, so darf man annehmen, daß die Vernetzungspunkte statistisch verteilt sind. Dann gilt:

$$Fl_V = Z_V \quad 6.15$$

und damit vereinfacht sich Gl. 6.14 zu:

$$Fl_{ges} = Fl_K + \frac{1}{Z_K} (Z_V^2 - Z_V Fl_K) \quad 6.16$$

Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich aus dem Verlauf der Geraden in Abb.20 die Dichtefluktuatation der Kautschukmatrix Fl_K und der Elektronenüberschuß pro Vernetzungspunkt Z_V bestimmen. Man erhält bei 295 K:

$$Fl_K = 0,75$$

$$Z_V = 12$$

Der Elektronenüberschuß wird im wesentlichen durch die Sauerstoffatome im DCP erzeugt, die acht zusätzliche Elektronen liefern. Ob noch Clusterungseffekte eine Rolle spielen, müßte an anderen vernetzten Naturkautschuks untersucht werden. Es bietet sich dafür einmal mit Schwefel vernetzter Kautschuk und zum anderen strahlungsvernetzter an. Bei dem zweiten sollte ein Überschuß nur durch Clusterng verursacht werden.

Weiterhin muß noch nachgeprüft werden, ob die lineare Beziehung zwischen Dichtefluktuatation und Vernetzungsgrad zufällig erreicht wurde. Dazu ist z.B. die Temperatur zu variieren. Dann ändert sich Fl_K , während Fl_V und Z_V konstant bleiben müssen.

Drittens ist noch Gl. 6.9, also das Vorhandensein einer statistischen Verteilung der Vernetzungspunkte, nachzuweisen. Es ist ja auch denkbar, daß die Verteilung der eines realen Gases ähnelt, d.h. daß die Vernetzungen sich z.B. auf einen bestimmten Mindestabstand halten. Ein analoges Problem stellt sich, wenn z.B. Farbpartikel in Trägersubstanzen eingelagert werden. Diese auch technisch sehr wichtigen Fragen könnten dadurch beantwortet werden, daß die Vernetzungsdichte erhöht wird. Dann muß Fl_V sich stark ändern, und der Effekt könnte eine Krümmung der Kurve Fl_{ges} gegen $1/Z_K$ sein.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß Messungen der diffusen Röntgenstreuung (Cu K_α) im Bereich von $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$ bei amorphen und teilkristallinen Polymeren zur Bestimmung der Dichtefluktuations auch dann führen, wenn eine starke Kleinwinkelstreuung infolge von Inhomogenitäten in der Überstruktur (Grenzflächen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen) vorhanden ist.

Die auf diese Weise gemessenen Werte haben sich als charakteristische Strukturparameter erwiesen, mit deren Hilfe sich eine Reihe von Aussagen über die statischen und dynamischen Aspekte von Struktur und Ordnungszustand machen lassen.

Bei tiefen Temperaturen setzt sich die Dichtefluktuations zusammen aus einem in T konstanten Anteil, der von der bei T_G eingefrorenen Unordnung abhängt, und einem linear mit T ansteigenden Anteil, der von langwelligen longitudinalen Phononen erzeugt wird. Der Absolutwert des temperaturunabhängigen Anteils gestattet einen quantitativen Vergleich des Ordnungszustandes zwischen verschiedenen rein amorphen Polymeren und zwischen den amorphen und kristallinen Zuständen von teilkristallinen Polymeren. Aus dem temperaturabhängigen Anteil läßt sich die Gruppengeschwindigkeit von langwelligen Phononen berechnen und damit eine Verbindung zu den mechanischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen herstellen.

Dehnt man diese Betrachtung auf den Bereich des Glasumwandlungspunktes aus, so kommt man zu der Feststellung, daß bei T_G der Phononenanteil der Dichtefluktuations einen starken Anstieg aufweist, der durch einen entsprechend starken Abfall des Unordnungs-(Entropie-) Anteils kompensiert wird.

Die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der diffusen Kleinwinkel hat eindeutig bewiesen, daß weder in den amorphen noch in den teilkristallinen Polymeren Unordnungsstrukturen vom Typ des HOSEMANN'schen Parakristalls vorliegen.

Untersuchungen über den Einfluß von Vernetzungen auf die Dichtefluktuations von Naturkautschuk zeigen, daß eine Korrelation von Vernetzungsdichte und Dichtefluktuations existiert, aus der man Aussagen über die Dichteänderungen in der Nähe der Vernetzungsstellen und über die Statistik der räumlichen Verteilung der Vernetzungsstellen gewinnen kann.

8. Literaturverzeichnis

- BOYER, R.F.; *Macromolecules*, Rev. 6.2, 288 (1973)
- CHONACKY, N.J. und W.W. BEEMAN; *Acta Cryst.*, A 25.4, 564 (1969)
- DIETZ, D.R. und T.A. WIGGINS; *J. Appl. Phys.*, 43.9, 3631 (1972)
- EGELSTAFF, P.A.; *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press,
London, New York, S. 5 ff. und S. 162 ff. (1967)
- EINSTEIN, A.; *Ann. Phys.*, 33, 1275 (1910)
- FRIEDMANN, E.A., A.J. RITGER und R.D. ANDREWS; *J. Appl. Phys.*,
40.11, 4243 (1969)
- FRENKEL, J.I.; *Kinetische Theorie der Flüssigkeiten*, Berlin, S. 200 (1957)
- GUINIER, A.; *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod,
Paris, S. 522 ff. (1964)
- HAWARD, R.N.; *The physics of glassy polymers*, in *Material Science Series*
(1973), Applied Science Publishers LTD, London
- HELLWEGE, K.H., W. KNAPPE und P. LEHMANN; *Koll. Z. Z. Polym.*, 183,
110 (1962)
- HEYDEMANN, P. und H.D. GUICKING; *Koll. Z. Z. Polym.*, 193.1, 16 (1963)
- HIRAI, N. und H. EYRING; *J. Appl. Phys.*, 29, 810 (1958)
- HOSEMANN, R. und S.N. BAGCHI; *Direct Analysis of Diffraction by Matter*,
Amsterdam (1962)
- van HOVE, L.; *Phys. Rev.*, 95, 249 (1954)
- HUANG, K.; *Statistische Mechanik II*, Bibliogr. Inst. Mannheim, S. 36 ff. (1964)
- JENKINS, A.D.; *Polymer Science. A materials science handbook*, Vol. 2 (1972),
North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, London,
S. 1322
- KANIG, G.; *Koll. Z. Z. Polym.*, 233.1-2, 829 (1969)
- LAMBERSON, D.L., J.R. ASAY und A.H. GUENTHER; *J. Appl. Phys.*, 40.1,
1768 (1969)
- LAMBERSON, D.L., J.R. ASAY und A.H. GUENTHER; *J. Appl. Phys.*, 43.3,
976 (1972)
- LANDAU, L. und G. PLACZEK; *Physik. Z. Sowjetunion*, 5, 172 (1934)
- LEVELUT, A.M. und A. GUINIER; *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 40, 445 (1967)

- LOWELL, P.N. und N.G. McCURUM; J.Polym.Sci., Part B, 9, 477 (1971)
- MARADUDIN, A.A., E.W.MONTROLL und G.H.WEISS; Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation in Solid States. Physics 3, 242 (1963)
- ORNSTEIN, F.S. und F.ZERNIKE; Proc.Acad.Sci., Amsterdam, 17, 793 (1914)
- PERRET, R. und W.RULAND; Koll.Z.Z.Polym., 247, 835 (1971)
- PERRET, R. und W.RULAND; J.Appl.of Crystallogr., 5.2, 116 (1972)
- POHL, R.O., W.F.LOVE und R.B.STEPHENS; In Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen (1973) S.1121 ff.
- RULAND, W.; Pure and Appl.Chem., 18, 489 (1969)
- SALINGER, G.L.; In Amorphous Materials, Wiley, London (1972) S. 475 ff.
- SMOLUCHOWSKI, M.V.; Ann.Phys., 25, 205 (1908)
- WATERMANN, H.A.; Koll.Z.Z.Polym., 192, 9 (1963)
- WENDORFF, J.H. und E.W.FISCHER; Koll.Z.Z.Polym., 251, 876 (1973)
- WOODWARD, A.E. und J.A.SAUER; Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Bd.1, 114 (1958)
- ZERNIKE, F. und J.A.PRINS; Z.Phys., 41, 184 (1927)

Lebenslauf

Am 19. September 1946 wurde ich in Lübeck geboren. Nach bestandener Reifeprüfung 1966 am Hölty-Gymnasium in Wunstorf begann ich im Sommersemester 1966 das Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität in Kiel. Nach dem Vordiplom 1968 setzte ich das Studium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn fort. 1971 schloß ich mein Studium mit dem Diplom ab, für das ich eine Arbeit am Institut für theoretische Festkörperphysik von Herrn Prof.Dr. O.Madelung über Bandstrukturberechnungen an Kupferhalogeniden mit Hilfe der KKR-Methode anfertigte.

Die vorliegende Arbeit wurde 1972 im Fach Polymere des Fachbereiches Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. W.Ruland begonnen.

